

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа ядерных технологий  
Направление подготовки 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»  
Отделение школы (НОЦ) – Экспериментальной физики

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
<b>Высокодозовая низкоэнергетичная ионная имплантация титана в циркониевых сплавах Zr-1Nb</b>

УДК 669.296:537.311.322:539.1:669.295

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	Курочкин Александр		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Лидер А.М.	д.т.н., доцент		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Кашкаров Е.Б.	к.ф.-м.н.		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Меньшикова Екатерина Валентиновна	Кандидат философских наук		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД ШБИП	Исаева Елизавета Сергеевна			

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ ИЯТШ	Лидер Андрей Маркович	д.т.н., доцент		

## 1. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

Код результата	Результат обучения (Выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные (универсальные) компетенции</i>		
P1	Понимает необходимость самостоятельного обучения и повышения квалификации в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-7), критерий 5 АИОР
P2	Проявляет способность эффективно работать самостоятельно в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, быть лидером в команде, консультировать по вопросам проектирования научных исследований, а также быть готовым к педагогической деятельности.	Требования ФГОС (ОК-6, ПК-11), критерий 5 АИОР
P3	Умеет находить зарубежных и отечественных партнеров, владеет иностранным языком, позволяющим работать с зарубежными партнерами с учетом культурных, языковых и социально-экономических условий.	Требования ФГОС (ОК-2, ОК-4), критерий 5 АИОР
P4	Проявляет понимание используемых методов, области их применения, вопросов безопасности и здравоохранения, юридических аспектов, ответственности за профессиональную деятельность и ее влияния на окружающую среду.	Требования ФГОС (ОК-3), критерий 5 АИОР
P5	Следует кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам научно-исследовательской деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5), критерий 5 АИОР
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P6	Проявляет глубокие естественнонаучные, математические профессиональные знания в проведении научных исследований в перспективных областях профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1, ПК-1), критерий 5 АИОР
P7	Принимает участие в фундаментальных исследованиях и проектах в области физики низких температур, конденсированного состояния и материаловедения, а также в модернизации современных и создании новых методов изучения механических, электрических, магнитных и тепловых свойств твердых, жидких и газообразных веществ.	Требования ФГОС (ПК-2), критерий 5 АИОР
P8	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности.	Требования ФГОС (ПК-4), критерий 5 АИОР
P9	Способен применять полученные знания для решения нечетко определенных задач, в	Требования ФГОС (ПК-3), критерий 5 АИОР

	нестандартных ситуациях, использует творческий подход для разработки новых оригинальных идей и методов исследования в области физики конденсированного состояния, низких температур и сжижения природного газа.	
P10	Способен планировать проведение аналитических имитационных исследований по профессиональной деятельности с применением современных достижений науки и техники, передового отечественного и зарубежного опыта в области научных исследований, умеет критически оценивать полученные теоретические и экспериментальные данные и делает выводы, знает правовые основы в области интеллектуальной собственности.	Требования ФГОС (ОК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9), критерий 5 АИОР
P11	Умеет интегрировать знания в различных и смежных областях научных исследований и решает задачи, требующие абстрактного и креативного мышления и оригинальности в разработке концептуальных аспектов проектов научных исследований.	Требования ФГОС (ОК-5, ПК-10), критерий 5 АИОР

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»  
 Отделение школы (НОЦ) – Экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:  
 Руководитель ООП  
 \_\_\_\_\_ Лидер А.М.  
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

### ЗАДАНИЕ

**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ71	Курочкин Александр

Тема работы:

**Высокодозовая низкоэнергетичная ионная имплантация титана в циркониевых сплавах Zr-1Nb**

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<b>Исходные данные к работе</b> <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	1. Циркониевый сплав Zr-1Nb (Э110) 2. Экспериментальная установка и система формирования высокоинтенсивных пучков ионов титана с использованием плазмы вакуумно-дугового разряда
<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b> <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	1. Литературный обзор по теме исследования. 2. Подготовка образцов сплава имплантированных ионами титаном. 3. Изучение структуры и морфологии образцов. 4. Анализ физико-механических свойств (твердость и модуль Юнга). 5. Анализ кинетики наводороживания модифицированного сплава и распределения поглощенного водорода в поверхностно-

	легированном слое. 6. Изучение морфологии поперечного шлифа наводороженных образцов. 7. Определение механических характеристик наводороженного модифицированного сплава. 8. Финансовый менеджмент ресурсоэффективность и ресурсосбережение. 9. Социальная ответственность.
--	--

**Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы**

*(с указанием разделов)*

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Меньшикова Екатерина Валентиновна
Социальная ответственность	Исаева Елизавета Сергеевна
Раздел на английском языке (Приложение А)	Шайкина Ольга Игоревна

**Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:**

Литературный обзор

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Лидер А.М.	д.т.н., доцент		
Ассистент	Кашкаров Е.Б.	к.ф.-м.н		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	Курочкин Александр		

# ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
ОБМ71	Курочкин Александр

<b>Школа</b>	<b>Инженерная школа ядерных технологий</b>	<b>Отделение (НОЦ)</b>	<b>Отделение экспериментальной физики</b>
<b>Уровень образования</b>	<b>Магистрант</b>	<b>Направление/специальность</b>	<b>03.04.02 «Физика конденсированного состояния»</b>

## Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Амортизационные отчисления – 16 438,16 руб., стоимость сырья, материала – 40 823 руб., заработная плата – 149 652,7 руб. и отчисления на социальные нужды – 46 467,16 руб.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Нормы амортизации – 20%, нормы премии по счету заработной платы – 0,3; коэффициент доплат и надбавок – 0,3; районный коэффициент – 1,3; коэффициент дополнительной зарплаты – 15%
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды – 27,1%

## Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Потенциальные потребители результатов исследования Разработка анализа конкурентоспособности Выполнение SWOT-анализа проекта.
2. Планирование и формирование бюджета научных исследований	Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИ
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	Проведение оценки ресурсной и финансовой эффективности исследования.

## Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений	
2. Матрица SWOT	
3. Альтернативы проведения НИ	
4. График проведения и бюджет НИ	
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ	

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

## Задание выдал консультант:

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент ОСТН ШБИП	Меньшикова Екатерина Валентиновна	Кандидат философских наук		

## Задание принял к исполнению студент:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
ОБМ71	Курочкин Александр		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ71	Курочкин Александр

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Магистрант	Направление/специальность	03.04.02 «Физика конденсированного состояния»

Тема ВКР:

<b>Высокодозовая низкоэнергетичная ионная имплантация титана в циркониевых сплавах Zr-1Nb</b>	
<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<i>Прибор: Имплантация титана в сплав циркония на установке «Радуга-Спектр»; Рабочая зона: лаборатория; Материал: циркониевый сплав марки Э110</i>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b> — специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; — организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	По данной теме рассматриваются законодательный и нормативные документы: - инструкция №18.16.24 по охране труда при выполнении работ на анализаторе водорода RHEN602; - инструкция № 2-14 по охране труда при работе с электрооборудованием напряжением до 1000 В; - инструкция № 2-07 по охране труда при работе с баллонами, работающими под давлением. Документы по воздействию ПЭВМ: - инструкция № 2-08 по охране труда при работе с ПЭВМ и ВДТ; - СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организация работы; - ГОСТ Р 50948-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Общие эргономические требования и требования безопасности; - ГОСТ Р 50949-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Методы измерений и оценки эргономических параметров и параметров безопасности; - ГОСТ Р 50923-96. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.
<b>2. Производственная безопасность:</b> 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	— вредные производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего; — вредные производственные факторы, связанные с акустическими колебаниями в производственной среде; — вредные производственные факторы, связанные с электромагнитными полями переменного характера; — вредные

	производственные факторы, связанные со световой средой; – опасные производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей; электрических потенциалов, – <b>пожараопасность.</b>
<b>3. Экологическая безопасность:</b>	3. Факторы рабочего места, влияющие на окружающую среду: – Выброс в атмосферу рабочего газа; – Выброс в атмосферу химических веществ;
<b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b>	Возможные ЧС: – выбросы ядовитых веществ, – пожары, – взрывы – диверсии – природные катаклизмы – Наиболее вероятным ЧС является наступление сильных морозов, пожары.

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД ШБИП	Исаева Елизавета Сергеевна			

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	Курочкин Александр		



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»

Уровень образования – магистратура

Отделение школы (НОЦ) – Экспериментальной физики

Период выполнения \_\_\_\_\_

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

### КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.03.2018	Литературный обзор по теме исследования	15
01.09.2018	Подготовка образцов сплава Э110 имплантированных титаном	15
30.12.2018	Анализ кинетики наводороживания модифицированного сплава и распределения поглощенного водорода в поверхностно-легированном слое	20
30.04.2019	Анализ результатов	15
25.05.2019	Социальная ответственность	15
25.05.2019	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
25.05.2019	Заключение	5

**СОСТАВИЛ:**

**Руководитель ВКР**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЭФ ИЯТШ	Лидер Андрей Маркович	д.т.н., доцент		

**Консультант (при наличии)**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ОЭФ ИЯТШ	Кашкаров Егор Борисович	к.ф.-м.н.		

**СОГЛАСОВАНО:**

**Руководитель ООП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ ИЯТШ	Лидер Андрей Маркович	д.т.н., доцент		

## РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 124 с., 33 рис., 31 табл., 118 источников, 1 приложение.

**Ключевые слова:** циркониевый сплав, ионная имплантация, титан, микроструктура, твердость, трибологические свойства, водородостойкость.

***Объектом исследования*** является циркониевый сплав Э110 подвергнутый высокоинтенсивной низкоэнергетичной ионной имплантации титана.

***Цель работы*** – изучить влияние низкоэнергетичной высокодозовой ионной имплантации титана на структуру, физико-механические свойства и водородостойкость циркониевого сплава Zr-1Nb.

В процессе исследования был проведен литературный обзор по теме исследования.

***В результате исследования*** была изучена микроструктура и фазовое состояние поверхностного модифицированного слоя, его физико-механические свойства и стойкость к воздействию водорода.

***В первой главе*** рассмотрены актуальные вопросы, касающиеся коррозии и водородного охрупчивания циркониевых сплавов. Особое внимание уделено рассмотрению методов защиты циркониевых сплавов от коррозии и водородного охрупчивания. В том числе были рассмотрены методы по обработке поверхности циркониевого сплава, включающие ионно-плазменное осаждение покрытий и пучково-плазменные методы модифицирования поверхности.

***Во второй главе*** представлены материалы и методы исследования. Было описано экспериментальное оборудование, методика и режимы ионной имплантации. Приведено описание методик экспериментальных исследований.

***В третьей главе*** представлены результаты исследований влияния высокодозовой низкоэнергетичной имплантации ионов титана на структуру,

состав, физико-механические свойства, а также водородостойкость циркониевого сплава Э110.

**Степень внедрения:** результаты исследований опубликованы в зарубежных журналах Metals (IF=1,704) и Coatings (IF=2,35) индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и представлены на международных конференциях.

**Область применения:** результаты работы могут быть использованы для разработки технологий защиты конструкционных сплавов от водородного охрупчивания, а также создания перспективных материалов на основе твердых растворов титана с цирконием для применения в промышленности и медицине.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	15
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	18
1.1 Коррозия и водородное охрупчивание циркониевых сплавов .....	18
1.1.1 Диаграмма фазовых состояний в системе Zr-H .....	18
1.1.2 Растворимость водорода в циркониевых сплавах. ....	19
1.1.3 Диаграмма равновесных состояний сплавов системы Zr-Nb .....	20
1.1.4 Коррозия циркониевых сплавов .....	22
1.2 Способы защиты циркониевых сплавов от коррозии и водородного охрупчивания.....	26
1.2.1 Покрyтия для защиты циркониевых сплавов .....	31
1.2.2 Ионная имплантация.....	35
2. ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1 Пробоподготовка .....	37
2.2 Экспериментальная установка и система формирования высокоинтенсивных пучков ионов с использованием плазмы вакуумно-дугового разряда.....	37
2.3 Рентгеновский дифрактометр «XRD-7000».....	39
2.4 Оптический спектрометр плазмы тлеющего разряда GD-Profilер-2 .....	41
2.5 Автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller.....	42
2.6 Анализатор водорода RHEN 602.....	43
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ .....	44
3.1 Анализ изменения структуры сплава методом PCA.....	44
3.2 Анализ распределения элементов по глубине сплава после ионной имплантации методом GDOES .....	46
3.3 Трибологические характеристики сплава Э110 после ионной имплантации. ....	47
3.4 Твердость и модуль Юнга.....	50

3.5	Микроструктура модифицированного титансодержащего слоя .....	51
3.6	Насыщение водородом сплав Э110 после ионной имплантации .....	52
3.7	Рентгеноструктурный анализ после насыщения водородом. ....	54
3.8	Распределение элементов в сплаве Zr-1Nb после имплантации титана	56
3.9	Анализ термодесорбционной спектроскопии.....	57
	Выводы .....	58
4.	ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	60
4.1.	Потенциальные потребители исследования .....	60
4.2.	Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	60
4.3.	SWOT-анализ .....	62
4.4.	Оценка готовности проекта к коммерциализации .....	63
4.5	Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования.....	64
4.6	Инициация проекта.....	64
4.6.1.	Заинтересованные стороны проекта .....	64
	Проведение эксперимента .....	66
4.7	Бюджет научного исследования .....	67
4.7	Реестер рисков проекта.....	74
4.8	Оценка сравнительной эффективности исследования .....	75
	Выводы .....	78
5.	СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ .....	79
5.1.	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	79
5.2.	Вредные факторы проектируемой производственной среды .....	81
5.3.	Анализ вредных факторов .....	82
5.3.1	Вредные производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего .....	82

5.3.2	Недостаточная освещенность рабочей зоны .....	83
5.3.3	Превышение уровня шума .....	86
5.4.	Выявление опасных факторов проектируемой производственной среды .....	88
5.4.1.	Опасность поражения электрическим током .....	88
5.4.2.	Пожаровзрывоопасность .....	90
5.5.	Охрана окружающей среды .....	91
5.6.	Защита в чрезвычайных ситуациях.....	92
5.6.1	Пожарная безопасность .....	94
	Вывод.....	96
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	97
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	98
	Приложение А.....	111

## ВВЕДЕНИЕ

Циркониевые сплавы широко используются в качестве конструкционного материала для оболочек тепловыделяющих элементов активной зоны водо-водяных энергетических реакторов из-за низкого сечения поглощения тепловых нейтронов, удовлетворительными механическими свойствами и высокой коррозионной стойкостью в воде при температуре 280-350 °С. В процессе эксплуатации атомных энергетических реакторов было выявлено, что циркониевые сплавы подвержены коррозии и водородному охрупчиванию [1]. Водород образуется в реакции радиолиза теплоносителя и коррозии циркония в воде при работе реактора, что приводит к деградации физико-механических свойств оболочек тепловыделяющих элементов [2, 3].

Для повышения мощности реактора требуются разработки современных циркониевых сплавов, обладающих лучшей коррозионной стойкостью и меньшим поглощением водорода [4, 5]. Альтернативным способом повышения коррозионной стойкости и уменьшения наводороживания циркониевых сплавов является нанесение покрытия или модифицирование поверхности [6]. В настоящее время существуют различные технологии осаждения покрытий, обеспечивающие повышение коррозионной стойкости циркониевых сплавов в воде и водяном паре, в том числе при аварийных условиях. К таким покрытиям можно отнести Cr [7], TiN и TiN/TiAlN [8], микродуговые покрытия [9] и другие. В то же время, модифицирование поверхности пучками заряженных частиц является также перспективным из-за отсутствия проблем с адгезией модифицированного слоя. В работе [10] было показано, что модифицированные ионным пучком поверхностные слои демонстрируют более высокие механические свойства и стойкость к воздействию водорода по сравнению с цирконием в состоянии поставки. Значительное снижение наводороживания циркониевого сплава было достигнуто с помощью плазменно-иммерсионной имплантации ионов

титана за счёт образования  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  поверхностных оксидов и захвате водорода в ионно-модифицированном слое [11, 12]. Также было установлено, что коррозионная стойкость циркониевого сплава Э110 увеличивается после имплантации титана, однако она существенно ограничивается толщиной модифицированного слоя [13, 14]. Традиционные методы ионной имплантации ограничены проективным пробегом ионов в материале мишени, который обычно не превышает микрометра. Поэтому влияние глубоко-легированного поверхностного слоя  $\text{Zr-Ti}$  на микроструктуру и водородостойкость сплава Э110 до сих пор не изучено.

Таким образом, **целью данной магистерской работы** является исследование влияния высокодозовой низкоэнергетичной ионной имплантации титана на структуру, физико-механические свойства и водородостойкость циркониевого сплава  $\text{Zr-1Nb}$ .

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

1. Литературный обзор по теме исследования.
2. Подготовка образцов сплава, поверхностно-легированных титаном.
3. Изучение микроструктуры, фазового состава и физико-механических свойств образцов.
4. Анализ кинетики наводороживания модифицированного сплава и распределения поглощенного водорода в титансодержащем слое.
5. Изучение микроструктуры поперечного шлифа наводороженных образцов.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Установлено, что модифицирование поверхности циркониевого сплава Э110 методом высокоинтенсивной ионной имплантации из плазмы дугового разряда при плотности ионного тока  $100 \text{ мА/см}^2$  и дозе облучения  $5,6 \times 10^{20} \text{ ион/см}^2$  приводит к формированию титансодержащего слоя толщиной  $\sim 10 \text{ мкм}$  с пластинчатой двухфазной  $\alpha' + \alpha$  ( $\text{Ti, Zr}$ ) микроструктурой.



2. Установлено, что формирование модифицированного титаносодержащего слоя методом высокоинтенсивной ионной имплантации приводит к снижению наводороживания циркониевого сплава Э110 в 6,3 раза при температуре 400 °С и в 4,7 раза при температуре 500 °С; наводороживание приводит к измельчению пластинчатой микроструктуры модифицированного слоя.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Коррозия и водородное охрупчивание циркониевых сплавов

Тонкий слой адсорбированного газа образуется при взаимодействии водорода с поверхностью металла. Адсорбция водорода на поверхности твердого тела происходит за счёт взаимодействия сил Ван-дер-Ваальса между молекулярным водородом и атомами адсорбента. Процесс абсорбции водорода включает несколько стадий [15]:

- адсорбция водорода на поверхности металла;
- Поверхностная диффузия водорода;
- Объемная диффузия водорода;
- Выпадение гидридных фаз при достижении предела растворимости водорода.

#### 1.1.1. Диаграмма фазовых состояний в системе Zr-H

На рисунке 1.1 показана диаграмма фазовых состояний системы цирконий – водород.

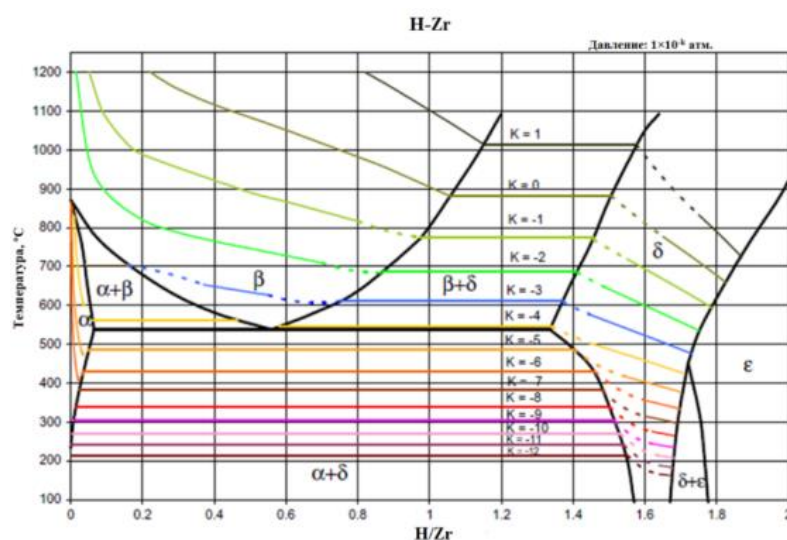


Рисунок 1.1 – Диаграмма фазовых состояний в системе Zr-H [16].  
Существует четыре равновесные фазы Zr-H [17], [18], [19], [20]:

1. Твердый раствор водорода в α- фазе циркония;

2. Твердый раствор водорода в  $\beta$ -фазе циркония;
3. Нестехиометрический дигидрид  $\delta\text{-ZrH}_{2-y}$  с ГЦК решеткой;
4. Дигидрид  $\varepsilon\text{-ZrH}_{2-y}$  с ГЦТ решеткой

Все легирующие элементы и примеси в сплавах циркония разделяются на  $\alpha$ - и  $\beta$ - стабилизаторы. Водород относится к категории сильных  $\beta$ -стабилизаторов. При концентрации водорода в Zr  $\sim 6$  ат. % температура полиморфного превращения  $\alpha \rightarrow \beta$  фаз в сплаве циркония уменьшается от  $863^\circ\text{C}$  до  $\sim 547^\circ\text{C}$ .

### **1.1.2. Растворимость водорода в циркониевых сплавах.**

Оболочка тепловыделяющего элемента из сплава циркония реагирует с водой и водяным паром при эксплуатации реактора. В результате взаимодействия и накопления водорода в кристаллической решетке материала, при превышении предела растворимости, происходит образование гидридных фаз, которые, как правило, выделяются в виде пластинчатых выпадений в сплавах циркония [21]. Присутствие данных гидридов может существенно снижать пластичность оболочек ТВЭЛов и оказывать негативное влияние на кинетику процессов коррозии ТВЭЛов. Кроме того, водород очень подвижен в сплаве и реагирует на концентрацию, напряжения и температурные градиенты, что приводит к локальным изменениям в распределении атомов водорода. В результате такого перераспределения водорода, гидриды могут преимущественно выпадать в на внешней поверхности оболочек ТВЭЛов, в так называемом «гидридном ободе» [22, 23], или в гидридных пузырьках – если происходит расщепление оксида, создавая холодную полость в материале [24, 25]. Вышеизложенные процессы могут вызывать локальное увеличение концентрации гидридов, в связи с чем происходит значительное снижение пластичности оболочки ТВЭЛа по сравнению с равномерным распределением гидридов [26, 27].

### 1.1.3. Диаграмма равновесных состояний сплавов системы Zr-Nb

В исследовательской работе [28] показана диаграмма равновесных состояний сплавов Zr-Nb. На рисунке 1.2 показаны равновесные фазы при атмосферном давлении: расплав (L), два ограниченных твердых раствора ( $\alpha_{Zr}$  и  $\beta_{Nb}$ ), более подробно описано в таблице 1.1

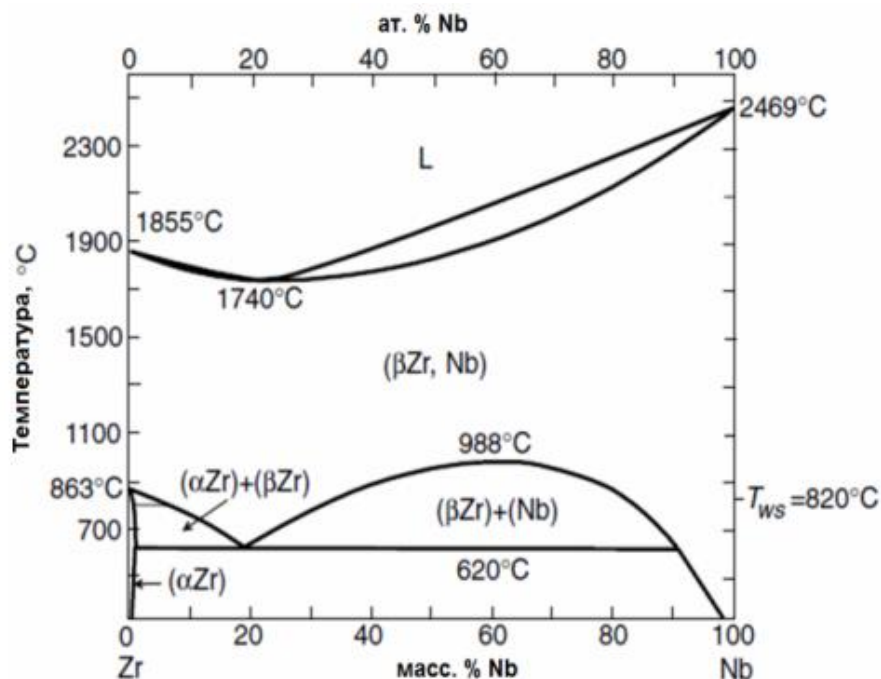


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояний Zr-Nb с границами объемных фазовых превращений [40].

Таблица 1.1. Равновесные фазы системы Zr-Nb[29], [30], [31], [32], [33]

Обозначение		Основные характеристики
Zr	$\alpha - Zr$	Низкотемпературное состояние Zr, ГПУ-решетка. Температура превращения $\alpha - Zr \rightarrow \beta - Zr$ равна 863 °C
	$\beta - Zr$	Высокотемпературное состояние Zr, ОЦК-решетка. Температура плавления (1855±3)°C
Nb		ОЦК – решетка. Температура плавления (2469±9) °C
$\alpha_{Zr}$		Ограниченный твердый раствор ниобия в $\alpha - Zr$
$\beta_{Zr}$		Сплав Zr-Nb состава, близкого к монотектоидному

$\beta_{Nb}$	Ограниченный твердый раствор циркония в $Nb$
Насыщенный $Zr-\beta$	$\beta$ –фаза, обогащённая цирконием
Насыщенный $Nb-\beta$	$\beta$ –фаза, обогащённая ниобием

В работах [34] [35] при содержании Nb от 7 до 17 % возможны неравновесные превращения в  $Zr-Nb$  из  $\beta$  –фазы в  $\omega$  –фазу ( $\beta \rightarrow \omega$ ), а при содержании ниобия от 0 до 7 % фазовый переход  $\beta \rightarrow \alpha'$ . При охлаждении до комнатной температуры сплавы с содержанием ниобия могут сохраняться в  $\beta$  – состоянии. На рисунке 1.3 показано однофазное мартенситное состояние  $\alpha'$  сплава  $Zr-2,5\%Nb$ , на рисунке 1.4 –сплав  $Zr-(12...15)\%Nb$  в двухфазном ( $\beta+\omega$ ) состоянии и на рисунке 1.5 – крупнозернистая однофазная структура сплава  $Zr-20\%Nb$ .

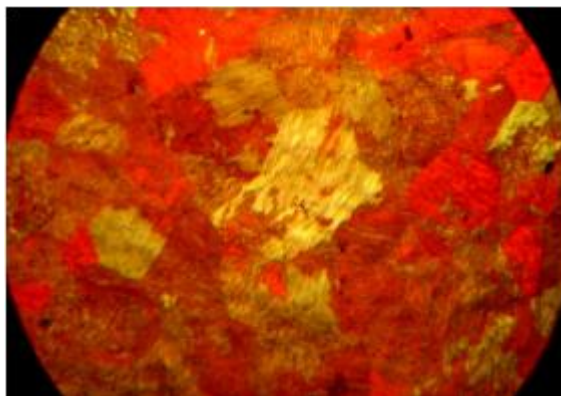


Рисунок 1.3 – Микроструктура сплава  $Zr-2.5\%Nb$  [46].

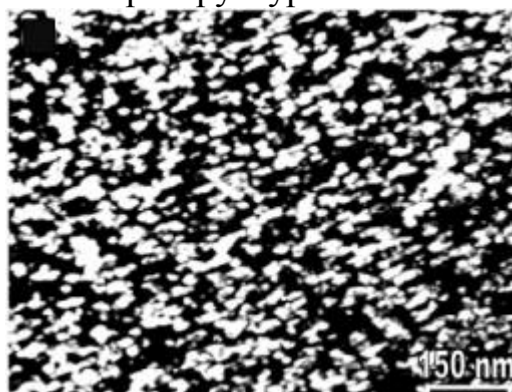


Рисунок 1.4 – Закалённая из  $\beta$  –области микроструктура сплава  $Zr-Nb$  [47]

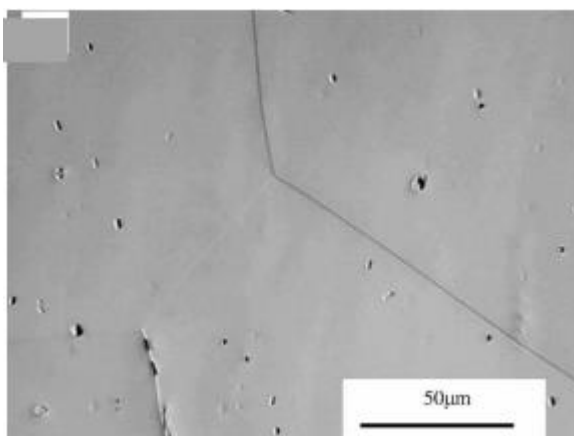
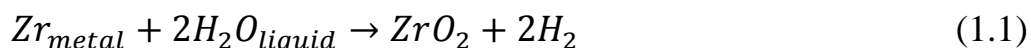


Рисунок 1.5 – Микроструктура сплава Zr-20%Nb [36].

#### 1.1.4. Коррозия циркониевых сплавов

На циркониевом сплаве, помещённом в высокотемпературную воду, образуется оксидный слой, который защищает и замедляет дальнейшее окисление данного сплава. Данный защитный оксидный слой состоит из моноклинной двуокиси циркония с некоторым содержанием тетрагональной фазы путем следующей реакции между цирконием и водой:



Авторы в работе [37] изучали коррозионное поведение циркониевых сплавов (Zircaloy-4) при автоклавных испытаниях в воде при температуре 360 °С. Кинетические кривые, полученные в ходе эксперимента, приведены на рисунке 7.

Исследователи в работе [38] считают, что увеличение скорости коррозии в сплавах циркония обусловлено, прежде всего, осаждением многочисленных гидридов на границе раздела оксид/металл. За счёт радиолиза воды происходит выделение водорода, который непосредственно взаимодействует с циркониевым сплавом. Предполагается [39], что во время коррозии только часть выделившегося водорода проникает в металл. Как только превышает предел растворимости, водород начинает выделяться в виде гидридов циркония на поверхности границы раздела оксид/металл, за счёт температурного градиента.

В работе [40] исследователи изучали коррозионное поведение циркония марки Zircaloy-4 при автоклавных испытаниях в течении 171 дня при температуре воды  $T=360^{\circ}\text{C}$  и давлении  $P=18,7$  МПа. Было показано, что увеличение коррозии сплава Zircaloy-4 связано с ростом оксидного слоя.

Существует кинетический закон, который описывает кинематику окисления циркониевых сплавов [41]:

$$x = kt^n, \quad (1.2)$$

где  $n < 0.5$ , (зависит от материала),  $x$  – толщина оксида.

В работе [42] показан график, который удовлетворяет кинетическому закону окисления циркониевых сплавов.

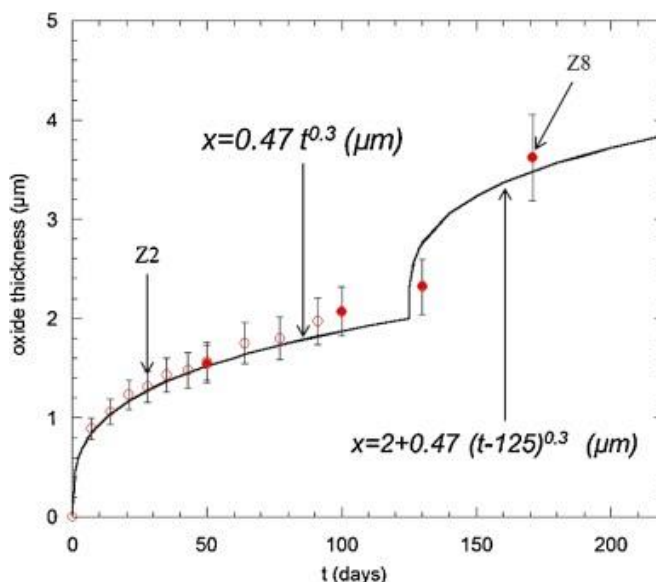


Рисунок 1.6 – Коррозионная кинетика Zircaloy-4 образцов в автоклаве при температуре  $360^{\circ}\text{C}$  и давлении  $18,7$  МПа.

При формировании оксидной пленки толщиной  $\sim 2$  мкм, образуется трещина [43] [44] и частичная пористость [45]. После чего формируется новая защитная пленка на границе раздела оксид/металл. Исследователи предположили, что оксидный слой делится на два подслоя. Первый подслой является внешним. Данный подслой образуется во время первого кинетического режима и обладает некоторыми дефектами, такие как поры и трещины. Второй подслой, внутренний, является своего рода защитным слоем.

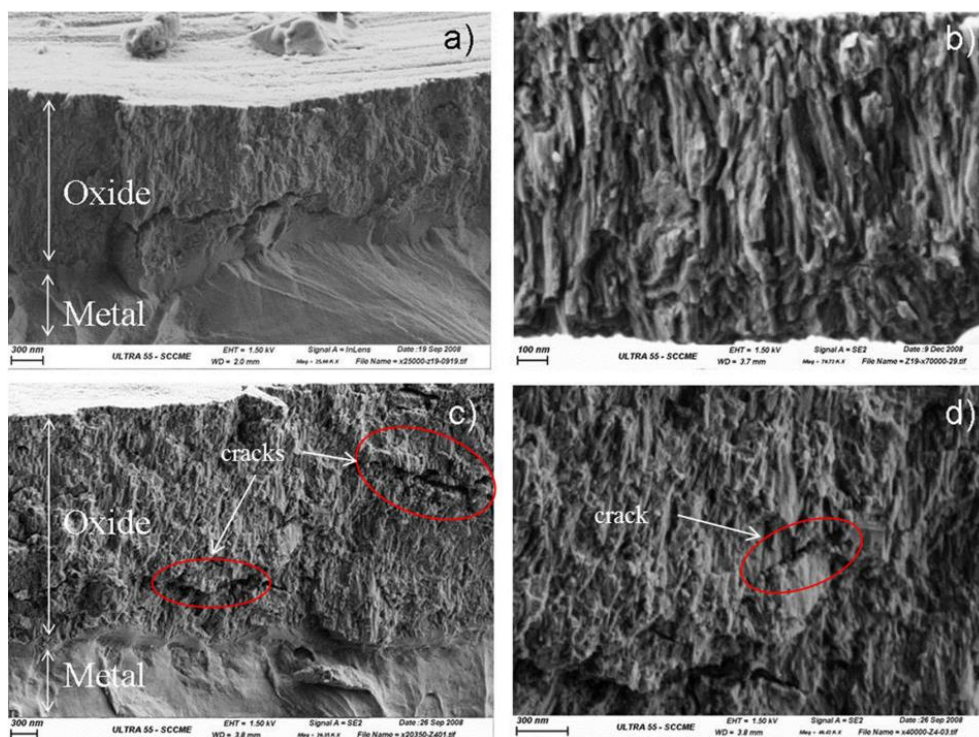


Рисунок 1.7 – Изображение поперечного шлифа образцов [59].

В работе [59] проводились исследования по влиянию концентрации водорода в Zircaloy-4 на скорости коррозии сплава. Исследователями было обнаружено, что на границе раздела оксид/металл образуются гидриды вблизи границ зерен. На рис. 1.7 показаны изображения поперечного шлифа образцов с оксидным слоем, сформированным на поверхности сплава Zircaloy-4, подвергнутого коррозионным испытаниям при температуре 360°C в течение 1804 дней. Исследователи предположили, что при повышении количества гидридов на границе раздела оксид/металл происходит локальный рост оксидов, что может быть причиной или следствием более высокой скорости коррозии сплава.





На рисунке 1.10 показана зависимость коррозии металла от содержания водорода.

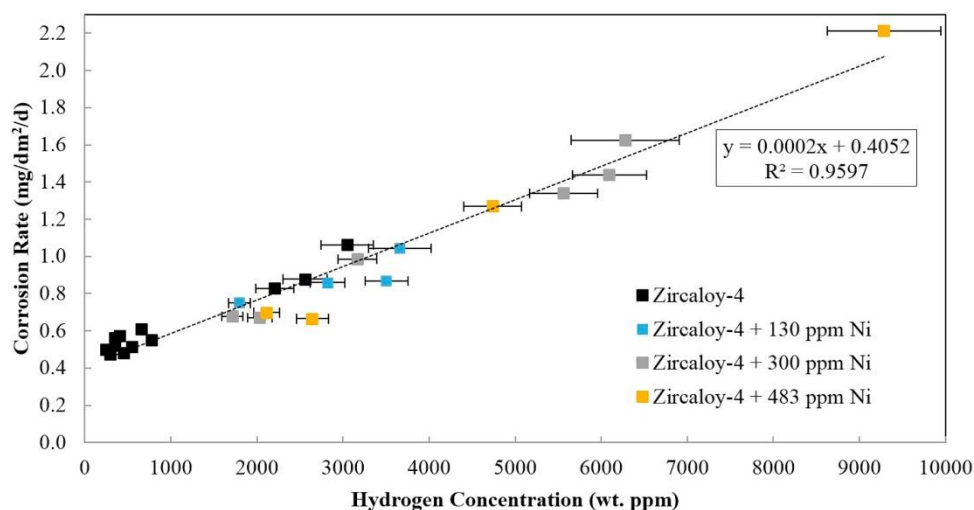


Рисунок 1.10 – скорость коррозии металла от концентрации водорода [61].

Из рисунка 1.10 видно, что увеличение содержания водорода в металле приводит к увеличению скорости коррозии.

## 1.2 Способы защиты циркониевых сплавов от коррозии и водородного охрупчивания.

На сегодняшний день для потенциального использования в ядерных реакторах было предложено множество сплавов циркония с разным содержанием легирующих элементов. Разработка различных сплавов для активной зоны реактора является первостепенной задачей в области ядерной энергетики, и многие исследователи разрабатывают новые сплавы или изучают новые процессы для улучшения характеристик сплавов на основе Zr. В циркониевый сплав были добавлены множество примесей, такие как, олово (Sn), кислород (O), ниобий (Nb) и др.

В качестве легирующего элемента кислород добавляли к сплавам циркония для повышения предела текучести. Концентрация кислорода в сплавах циркония составляла порядка 0,11-0,16 вес.%. Однако легирование кислородом приводит к снижению пластичности сплава. В работе [46] авторы утверждают, что при большой концентрации азота (N) происходит

снижение коррозионной стойкости циркониевых сплавов. Оптимальная концентрация азота, не приводящая к ухудшению коррозионной стойкости, должна составлять не больше 0,07 вес.%.

Олово (Sn) является хорошим ингибитором коррозии и наиболее эффективно для повышения коррозионной стойкости сплавов циркония [47].

В работе [48] показано, что добавление хрома (Cr) в сплавы Zr приводит к улучшению коррозионной стойкости, однако, снижается сопротивление ползучести сплава.

В ряде работ [49, 50] добавление кремния (Si) может обеспечить увеличение стойкости к окислению циркониевых сплавов, при этом кремний имеет низкое сечение поглощения тепловых нейтронов. Однако концентрация кремния в сплавах циркония не должна превышать 0,01 вес.%. На сегодняшний день механизм окисления и насыщения водородом циркониевого сплава с легированным кремнием остается не до конца изученным.

Легирование алюминием сплавов циркония неприемлемо, т.к. происходит ухудшение коррозионной стойкости сплава в водяном паре [51].

Нелегированный Zr демонстрирует слабую коррозионную стойкость, которая ухудшается с увеличением содержания азота. Содержание олова на уровне 2,5%, является хорошим компромиссом для обеспечения приемлемой коррозионной стойкости, прочности и технологичности, смягчая неблагоприятные эффекты примеси азота в нелегированном сплаве циркония. Такой сплав был обозначен как Zry-1 [52]. Однако добавление олова не может оказывать полного положительного эффекта, если не присутствуют легирующие химические элементы железа, никеля или хрома. Кроме того, скорость коррозии сплавов Zr-Sn уменьшается с уменьшением содержания Sn. Соответственно, содержание Sn снижалось до 1,8% на основе Zry-1 и Fe, Ni и Cr для повышения коррозионной стойкости бинарного сплава, что привело к разработке Zry-2. Оптимальные значения Sn, Fe, Cr и Ni в Zry-2 приведены в таблице 2.

Таблица 1.2. Оптимальные и окончательно фиксированные значения содержания легирующих элементов в Zry-2 [53].

Легирующие элементы	Оптимальное значение, вес. %	Причины
Sn	1.5	Снизить негативное воздействие примеси азота
Fe	0.22	Увеличить механические свойства
Cr	0	Увеличить пластичность материала
Ni	0.25	Стойкость к окислению

Zry-1 и Zry-2 поглощают водород во время коррозии, а количество поглощенного водорода пропорционально длительности коррозии.

Zry-2 обладает превосходной коррозионной стойкостью при повышенных температурах в паре, потому что Fe, Cr и Ni, по отдельности или в комбинации, повышают коррозионную стойкость. Таким образом, Zry-2 подходит для реакторных условий с кипящей водой (BWR). Между тем, было выяснено, что лучше использоваться Zry-4 в водяном реакторе под давлением (PWR) из-за того, что Zry-4 обеспечивает почти одинаковые механические свойства, но поглощение водорода Zry-4 ниже, чем поглощение Zry-2. С начала 1970-х годов Zry-2 и Zry-4 стали стандартными материалами для оболочек ТВЭЛов. Впоследствии Zry-4 стал основным конструкционным материалом для атомных реакторов [54].

Вместо добавления олова, отечественные производители больше сосредоточились на добавлении ниобия Nb в сплавы для реакторов ВВЭР и РБМК. Химические составы сплавов с добавлением ниобия Э110, Э125 и Э635 приведены в таблице 1.3 [55].

Таблица 1.3. Состав (вес.%), Состояние материала различных сплавов на основе циркония Zr.

Сплавы	Sn	Fe	Cr	Nb	Другие
Э110	-	-	-	0,95-1,05	≤0,10 O
Э125	-	-	-	2,20-2,60	2,20-2,60 O
Э635	1,10-1,30	0,3-0,4	-	0,95-1,05	0,05-0,12 O

При исследовании было обнаружено, что как Э110, так и Э635 имеют высокую прочность, сопротивление ползучести и устойчивость к радиационному набуханию. Э110 обладает высокой коррозионной

стойкостью в высокотемпературной воде под давлением, но интенсивно корродирует в кипящей водной среде в присутствии Li (лития). В свою очередь, сплав Э635 сохраняет хорошие механические свойства и коррозионную стойкость в кипящей воде, но низкую коррозионную стойкость, чем Э110, в воде под давлением. В качестве оптимального решения для топливной сборки ВВЭР было предложено использовать Э110 в качестве материала для оболочек ТВЭЛов, а Э635 в качестве дистанцирующих решеток ТВС. Однако Э635 также может идеально подойти в качестве материалов для оболочек ВВЭР-1000, благодаря повышенной прочности и устойчивости к радиационному облучению, в сравнении с Э110 (рис. 1.10).

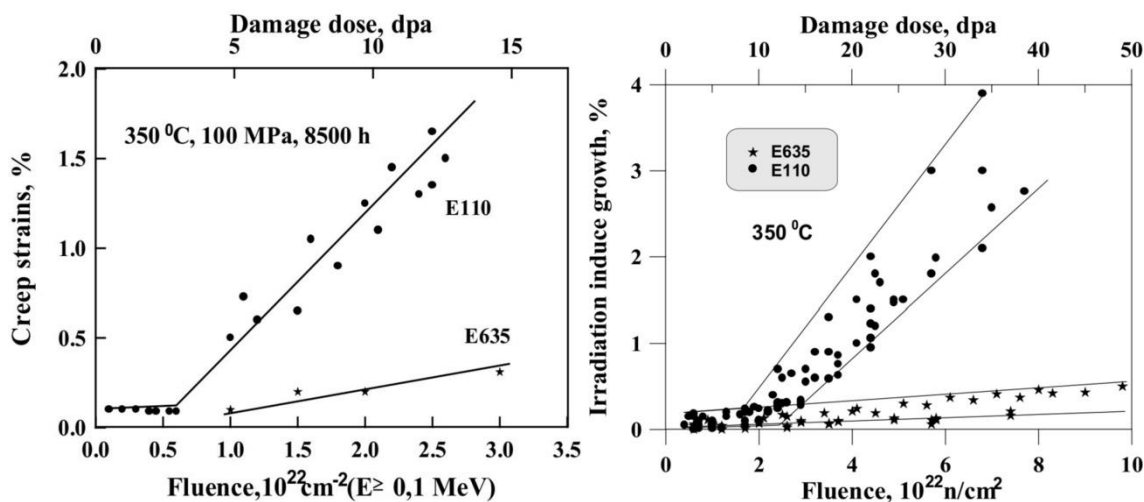


Рисунок 1.11 – Рост ползучести и радиационное распухание сплавов Э110 и Э635 [56].

По сравнению с Zry-4, Э110 поглощает значительно большую концентрацию водорода, что приводит к его охрупчиванию. Э110 не могут гарантировать полноценной надежности оболочек ТВЭЛов для нового поколения ВВЭР с более высоким уровнем выгорания топлива, т.к. данный сплав имеет низкую стойкость к ползучести и радиационному распуханию [78].

ВВЭР-1200 (AES-2006) имеет более длительный интервал дозаправки (18-24 месяца) и более высокую мощность, по сравнению с реактором ВВЭР-1000. Сплавы Э110+, Э110М, Э125+ и Э635М были созданы специально для реактора такого типа [57]. Для обеспечения высокой работоспособности в

условиях глубокого выгорания ядерного топлива, сплавы Э110, Э125 и Э635, были модернизированы путем улучшения их химического состава. Как упоминалось выше, кислород может увеличить прочность бинарных сплавов. Кроме того, было обнаружено, что присутствие железа в сплавах на основе циркония, повышает устойчивость к коррозии, и устойчивость к радиационному распуханию. Добавление железа в сплав Э110 привело к созданию сплава Э110+. А затем в сплав Э110+ был модернизирован до Э110М, путем добавления в него кислорода. Сплав Э125 был усовершенствован до сплава Э125+, который имеет более высокие прочностные характеристики и устойчивость к изменениям формы. Из сплава Э635 был получен новый сплав Э635М, в котором имеется низкое содержание олова Sn, ниобия Nb и определенное соотношение железа к ниобию (Fe/Nb). Характеристики данного сплава показаны в таблице 1.2. Сплав Э635М был изготовлен с целью повышения коррозионной стойкости без ухудшения механических характеристик, таких как прочность и сопротивление ползучести. Каждый из модифицированных сплавов Э110М, Э635М и Э125 имеют индивидуальную превосходность в разных областях. Например, было обнаружено, что Э635М обладает самым высоким сопротивлением ползучести при наименьшей коррозионной стойкости в паре при температуре 400 °С.

Уменьшение содержания олова Sn в сплавах на основе циркония Zr приводит к снижению коррозии, поэтому современная тенденция оптимизации существующих сплавов или разработки новых сплавов заключается в уменьшении содержания олова Sn. Создание новых сплавов на основе Zr с низким содержанием Sn ( $\leq 1,3\%$ ) получило название М5 [58]. Сплавы М5 разработаны на основе российского материала Э110. Данный сплав представляет собой сплав Zr-Nb, без олова, но с определенным содержанием кислорода, железа и серы (S). Отсутствие Sn приводит к повышению коррозионной стойкости и превосходным механическим характеристикам в условиях высокого выгорания и высоких доз облучения.

### **1.2.1. Покрытия для защиты циркониевых сплавов**

В настоящее время покрытия широко применяется для повышения коррозионной стойкости и износостойкости материалов. Сплавы циркония, после нанесения защитных покрытий, обладают повышенными значениями коррозионной стойкости и водородостойкости [59]. Однако есть и существенный недостаток: низкие адгезионные свойства покрытий при высокой температуре вследствие возникновения напряжений на границе раздела с подложкой, вызванных различием коэффициентов термического расширения, а также формированием оксидных и гидридных соединений; ухудшение механических свойств при повышенной температуре; негативное воздействие радиационного облучения на свойства покрытий [60]. В таблице 1.4 приведен обзор защитных покрытий для оболочек тепловыделяющих элементов и основные их характеристики.

Таблица 1.4. Исследования защитных покрытий на циркониевых сплавах.

Авторы (год)	Покрывающие материалы	Материал для облицовки	Методика изготовления	Толщина (мкм)	Экспериментальные условия	Результаты эксперимента
Бачинский (2014) [61]	Ti	ZRY-2	Магнетронное распыление	0,0215 0,043 0,0645	Окисление в горячем паре при 700°C	Было нанесено защитное покрытие титана толщиной 64,5 нм на сплав циркония. Ti начал оказывать положительное влияние на предотвращение окисления при высокой температуре.
Ким и др. (2015) [62]	Cr	ZRY-4	3D-лазерная обработка	80	Испытания на адгезию, автоклавные испытания при 360°C и давлении 18,9 МПа	<ul style="list-style-type: none"> <li>При механических и коррозионных испытаниях не наблюдалось никаких отшелушиваний покрытия.</li> <li>Трещины образовывались на покрытиях при испытаниях на растяжение и сжатие.</li> <li>Покрытый сплав показал лучшую коррозионную стойкость, чем сплав без покрытия.</li> </ul>
Brachet и др. (2015) [63]	Cr	ZRY-4	Физическое осаждение из паровой фазы	20	Автоклавные испытания, испытания в потоке пара при температуре 1000-1200°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>Покрытие Cr характеризовалось полностью плотной микроструктурой без дефектов.</li> <li>Сплавы с Cr-покрытием демонстрировали значительно более высокую остаточную прочность и пластичность после закалки из-за их значительно более низкой кинетики окисления в сравнении с непокрытым сплавом.</li> <li>Поглощение водорода резко уменьшилось при испытаниях на окисление в потоке водяного пара.</li> <li>Необходимо изучить некоторые важные проблемы, особенно нейтронное облучение.</li> </ul>
Валеева и др. (2012) [64]	Ni, стеклянная смазка	E125	Химическое осаждение	30-40	Отжиг на воздухе при температуре 700-1000°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>Исследованы однослойное покрытие Ni и слой Ni со стеклянной смазкой</li> <li>Слой Ni обеспечивает защитные свойства до 800 ° C.</li> <li>Оксидные слои не были образованы.</li> </ul>



Zhong и др. (2016) [65]	FeCrAl	ZRY-2	Магнетронное распыление	0,3-1,3	Окисление горячим паром при 700°C в условиях эксплуатации BWR	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Был исследован состав FeCrAl.</li> <li>• FeCrAl с высокой концентрацией Al способствует образованию оксида алюминия и снижению скорости окисления.</li> <li>• Толстое покрытие для защиты от окисления.</li> </ul>
Maier и др. (2015) [66]	Ti <sub>2</sub> AlC	ZRY-4	Холодное распыление	Около 90	Трибологические испытания, окисление на воздухе при температуре 700 и 1005 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Покрытие обладает более высокой твердостью (800 HV), чем Zry-4 (~ 180 HV).</li> <li>• Отличные адгезионные свойства</li> <li>• Стойкость к окислению</li> <li>• Для дальнейшего использования требуется более тонкое покрытие (~ 30 мкм)</li> </ul>
Alat и др. (2015) [67]	Ti <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> N (0.54<x<0.67) / TiN	ZIRLO	CA-PVD	4-12	Автоклавные испытания при температуре 360 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Слой Ti/керамическое покрытие и ZIRLO.</li> <li>• Хорошие адгезионные свойства и коррозионная стойкость</li> </ul>
Khatkhatay и др. (2014) [68]	TiN/Ti <sub>0.35</sub> Al <sub>0.65</sub> N	ZRY-4	Импульсное лазерное осаждение	1	Автоклавные испытания при температуре 500 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Покрытия имели повышенную коррозионную стойкость</li> <li>• TiN покрытие лучше, чем покрытие Ti<sub>0.35</sub>Al<sub>0.65</sub>N.</li> </ul>
Daub и др. (2015) [69]	CrN, TiAlN, AlCrN	ZRY-4	Физическое осаждение из паровой фазы	2-4	Испытание на коррозию в автоклаве при температуре 1100°C и испытание на проникновение водорода.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Покрытие AlCrN обладало плохими свойствами</li> <li>• Покрытие CrN обеспечивало самую высокую стойкость к коррозии и проникновению водорода.</li> </ul>
Rezae и др. (2013) [70]	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZRY-4	Соль-гель-процесс	0,97	Термообработки, электрохимические измерения, испытание на окисление.	<p>Защитные свойства покрытия зависят от температуры.</p> <p>Образование трещин</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Более высокая антикоррозионная защита была достигнута при сушке при 700 °C.</li> </ul>
Jim и др. (2016) [71]	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> – NiCr	Zr-2.5Nb	HVOF	250	Испытание на коорозию в автоклаве,	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Трещины наблюдались на границе раздела покрытие металл.</li> </ul>

					испытание на воздухе и паре от 700 до 1000°C	
Ashch eulov и др. (2015) [72]	Поликристаллический алмаз	ZRY-2	Аппарат для химического осаждения из паровой плазмы с микроволновой плазмой	0,3	Горячее паровое окисление при 950°C, спектроскопия	<ul style="list-style-type: none"> <li>• На сплаве с покрытием формируется тонкий слой оксида.</li> <li>• Нанесенное покрытие повышало водородостойкость сплава.</li> </ul>
Wiklund и др. (1996) [73]	Многослойный Ti/TiN	ZRY-4	Физическое осаждение из паровой фазы	1,0 2,0 3,5 3,7	Испытание на коррозию в автоклаве, испытание на проникновение водорода	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Исследованы многослойные Ti/TiN и один слой TiN.</li> <li>• Стойкость к проникновению водорода</li> </ul>
Куприн и др. (2015) [74]	Многослойный Cr-Zr/Cr/Cr-N	Э110	Система вакуумно-дуговой плазменной сепарации	7	Испытания воздуха на 660, 770, 900, 1020, 1100°C	Покрывание обеспечивает высокую износостойкость, твердость ( $\approx 27$ ГПа) в результате отсутствия дефектов и пор.
Кашкаров и др. (2016) [75]	Ti	Zr-2.5Nb	Плазменно-иммерсионная ионная имплантация с использованием гибридной техники «Радуга-Спектр»	0,2-0,3	Водородная насыщенность при 673°K и давлении водорода 2 атм в течение 120 минут.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Измененный поверхностный слой уменьшает глубину проникновения водорода в Zr-2.5Nb.</li> <li>• Скорость сорбции водорода уменьшилась в 18,3 раза и в 4,3 раза по сравнению с исходным сплавом Zr-2.5Nb для образцов с модифицированным слоем и без него.</li> <li>• Водород захватывается модифицированным слоем, который связан с дефектной структурой образованной во время ПИИИ.</li> <li>• Имплантация титана улучшила микротвердость приповерхностного слоя сплава Zr-2.5Nb.</li> <li>• Снижение микротвердости приповерхностного слоя наблюдалось после гидрирования.</li> </ul>

Железо, хром и никель являются материалами-кандидатами для покрытий, которые повышают коррозионную стойкость циркониевых сплавов. В работах [76], [77], [78] было показано, что нанесение защитных покрытий из хрома, способствовало повышению коррозионной стойкости при высоких температурах. Хотя считается, что хром хрупкий материал, однако после лазерной обработки защитные покрытия хрома начинают обладать хорошими адгезионными свойствами и улучшенной коррозионной стойкостью. Трещины образуются только после растяжения и сжатия материала. Однослойное покрытие FeAlCr является устойчивым к окислению (коррозии) при высокой температуре за счет образования защитной пленки оксида алюминия и оксида хрома [79]. Было отмечено, что в качестве защитного покрытия на сплавы циркония был выбран титан, т.к. титан имеет высокую температуру плавления и хорошие адгезионные свойства [80].

В работе [81] было показано, что защитные покрытия из нитрида титана (TiN) на сплаве Zr-4 обладают высокой твердостью, высокой температурой плавления. Однако защитные покрытия TiN обладают плохой вязкостью и низкой стойкостью к окислению. Данные проблемы были решены при помощи добавления в TiN алюминия [82].

Практически не проводится тщательных экспериментов с целью получения характеристик покрытий таких как: теплопроводность, механические свойства, стойкость к окислению и воздействия радиационного облучения. Остаётся открытым вопрос, сохранится ли покрытие на сплавах циркония в течение достаточно долгого времени в реакторных условиях или в аварийных условиях. Следовательно, разработка технологий и выбор материала покрытий все еще находятся в стадии разработки.

### **1.2.2. Ионная имплантация**

Модифицирование поверхности пучками заряженных частиц является перспективным из-за отсутствия проблем с адгезией модифицированного слоя. В работе [83] было показано, что модифицированные поверхностные

слои электронным пучком обладают более высокими механическими свойствами и стойкостью к воздействию водорода по сравнению с цирконием в состоянии поставки. Значительное снижение наводороживания сплава Э110 было достигнуто благодаря методу плазменной иммерсионной имплантации ионов титана, за счёт образования поверхностных оксидов титана и циркония, а также захвату водорода модифицированным слоем [84, 85]. В работах [86, 87] было установлено, что коррозионная стойкость сплава Э110 увеличивается после имплантации титана и зависит от толщины модифицированного слоя. Традиционные методы ионной имплантации ограничены проективным пробегом ионов в материале, который обычно не превышает микрометра. Поэтому защитные свойства таких слоев быстро ухудшаются. В работе [88] была показана возможность формирования глубоких модифицированных слоев (несколько микрометров) в циркониевом сплаве с высокой концентрацией легирующей примеси методом высокоинтенсивной имплантации низкоэнергетичных ионов вакуумно-дуговой плазмы. Также было показано улучшение механических и трибологических свойств сплава Э110 после ионной имплантации титана. Однако влияние модифицированного титансодержащего слоя на микроструктуру и водородостойкость сплава Э110 до сих пор не изучено. В то же время, системы Ti-Zr представляют большой интерес для биомедицины [89] и аэрокосмической промышленности [90], из-за хорошей биосовместимости и более высокими механическими свойствами, а также эффекту памяти формы материала.

## **2. ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

### **2.1 Пробоподготовка**

В качестве подложки использовались образцы прямоугольной формы размером 20×20×2 мм, которые были вырезаны из сплава Э110. Образцы шлифовались наждачной бумагой с маркировками P1500, P2000 и P2500 для сглаживания поверхности и устранения поверхностных дефектов. Затем образцы полировались алмазной пастой АСМ 3/2 НОМ и АСМ 1/0 НОМ. После шлифовки и полировки образцы промывались в ультразвуковой ванне с ацетоном в течение 15 минут. По результатам контактной профилометрии шероховатость поверхности образцов составила в среднем  $R_a = 0.06 \pm 0.01$  мкм.

### **2.2 Экспериментальная установка и система формирования высокоинтенсивных пучков ионов с использованием плазмы вакуумно-дугового разряда**

Внешний вид экспериментальной установки представлен на рисунке 2.1 [91]. Рабочая камера изготовлена из нержавеющей стали с водоохладительными стенками. Для откачки воздуха из рабочей камеры был использован безмасляный форвакуумный насос и турбомолекулярный насос Turbo-V 1001 Navigator (Agilent, США). Остаточное давление в камере составляло  $10^{-3}$  Па.



Рисунок 2.1 – Внешний вид экспериментальной установки

Для формирования плотной металлической плазмы использовался вакуумно-дуговой источник с двумя внешними магнитными катушками и титановым катодом с водяным охлаждением. Схема формирования пучков заряженных частиц представлена на рисунке 2.2 и заключается в следующем. В качестве источника ионов используется плазма вакуумной дуги. Плазма инжектируется в пространство формирования пучков. При подаче отрицательного потенциала к фокусирующей системе происходит формирование слоя разделения зарядов, в котором происходит извлечение ионов из плазмы и их последующее ускорение в сторону сеточного электрода. Сферическая форма фокусирующей системы обеспечивает баллистическую фокусировку ионов. Предварительная инжекция внутрь системы обеспечивает высокую степень нейтрализации пространственного заряда пучка и позволяет ему транспортироваться до мишени в условии фокусировки [92].

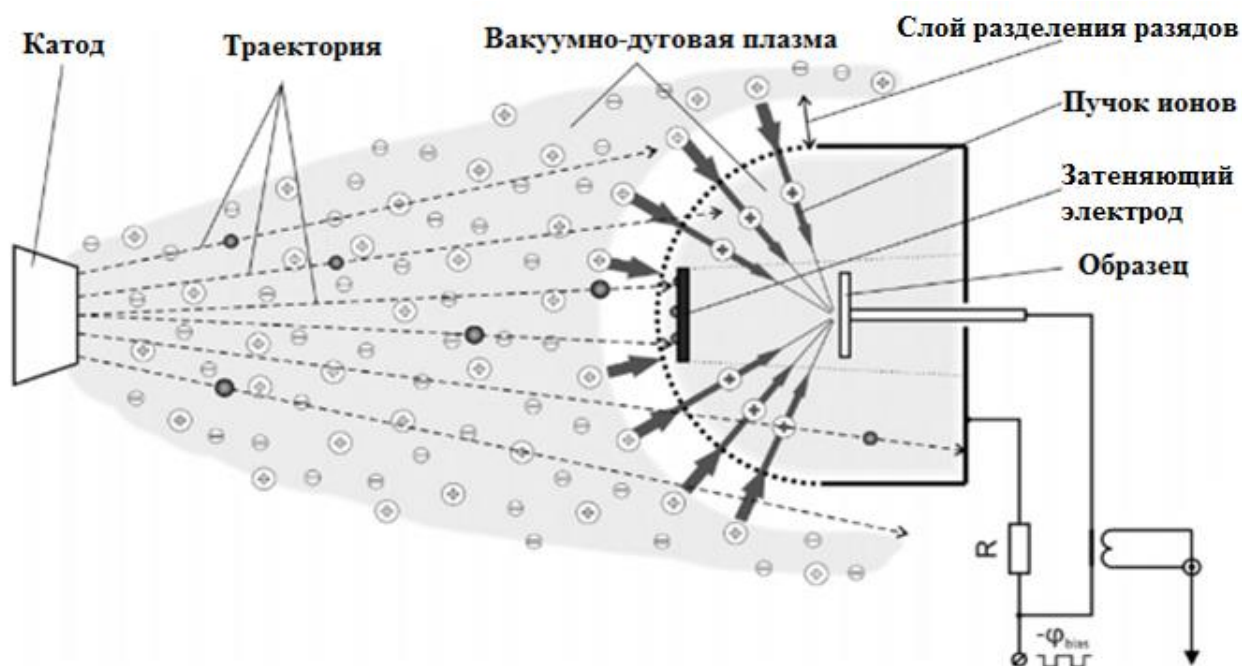


Рисунок 2.2 – Схема работы экспериментальной работы для высокоинтенсивной имплантации.

### 2.3 Рентгеновский дифрактометр «XRD-7000»

Кристаллическая структура образцов до и после высокоинтенсивной ионной имплантации исследовалась методом рентгеновской дифракции (XRD) с использованием лабораторного дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в  $\theta$ - $2\theta$  геометрии при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 30 мА. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась медная трубка (CuK $\alpha$  излучение). Диапазон сканирования составлял 30 – 90°. Для регистрации отраженных лучей использовался высокоскоростной 1280-канальный детектор OneSight фирмы Shimadzu. На рисунке 2.3 показана схема работы установки XRD-7000.

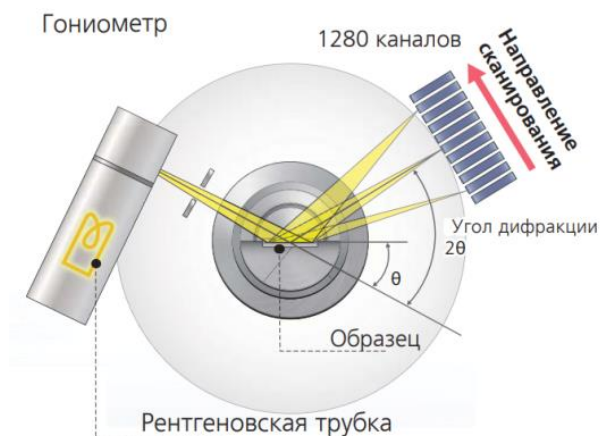


Рисунок 2.3 – Схема работы установки XRD-7000.

Технические характеристики рентгеновского дифрактометра «XRD-7000» представлены в таблице 2.1

Таблица 2.1. Технические характеристики XRD-7000

Позиция	Наименование	Характеристики
Рентгеновская трубка	Материал и тип анода	Cu, Co, Fe, Cr
	Размер фокуса и максимальная мощность	1,0×10 мм; 2 кВт 2,0×12 мм; 2,7 кВт 0,4×12 мм; 2,2 кВт
Рентгеновский генератор	Максимальная мощность	3 кВт
	Максимальные параметры работы	60 кВ – 80 мА
	Защита трубки	Защита от превышения мощности, перегрузок по току и напряжению, перебоев водоснабжения
	Механизм защиты	Механизм блокировки двери; Аварийный стоп
Гониометр	Тип	Вертикальный $\theta$ - $\theta$
	Радиус гониометра	200 мм (XRD -7000S)
	Размеры образца максимальные	Может изменяться от 200 до 275 мм
	Автосамплер	5 позиций (опция)
	Минимальный шаг сканирования	0,00002° (2 $\theta$ ); 0,0001° ( $\theta$ )
	Режимы работы	Непрерывное сканирование, пошаговое сканирование,



		позиционирование, осцилляция по оси $\theta$
	Скорость сканирования	$0,1^\circ \sim 50^\circ/\text{мин}$ ( $\theta_s, \theta_d$ ); $0,1^\circ \sim 100^\circ/\text{мин}$ ( $2\theta$ )
Детекторы	Сцинтилляционный детектор	Сцинтилятор NaI, 1 канал.
	Полупроводниковый широкоугольный детектор	1280 каналов; ширина канала 50 мкм.

## 2.4 Оптический спектрометр плазмы тлеющего разряда GD-Profiler-2

Оптический спектрометр плазмы тлеющего разряда «GD-Profiler-2» предназначен для анализа химического состава материалов и внутренней структуры образца. Прибор обеспечивает быстрое определение химического состава до глубины 150-200 мкм, с чувствительностью для большинства элементов от 1-10 ppm. Среднее время анализа на глубину 10 мкм составляет менее 5 минут. Внешний вид прибора «GD-Profiler-2» показан на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Внешний вид спектрометра тлеющего разряда «GD-Profiler-2»

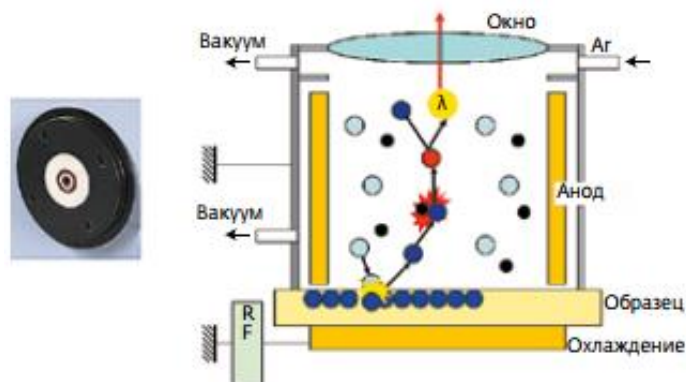


Рисунок 2.5 – Устройство лампы тлеющего разряда

В спектрометрах серии Profiler, источник тлеющего разряда обладает геометрией, которая очень схожа с первоначальным устройством В. Гримма. На рисунке 2.5 представлен принцип работы прибора «GD-Profilер-2». Анод в установке состоит из медной трубки с диаметром 4 мм. Также возможно использовать анод с диаметром 2 мм для небольших образцов. Располагаемый перед анодом и отделенный от анода керамикой с кольцевым уплотнением образец является катодом. Образец устанавливается на источнике прикладыванием к кольцевому уплотнению. Внутри анода пространство между образцом и керамикой вакуумируется. Затем в трубку подается аргон. Под воздействием электрического поля ионы аргона ускоряются к образцу, обладая достаточной энергией для распыления поверхности образца. Распыленные частицы поступают в плазму и возбуждаются путем соударения. Возникающая оптическая эмиссия характеризует элементный состав образца. Поскольку материал образца непрерывно распыляется, а распыленный материал постоянно удаляется вакуумным насосом, измеряемая оптическая эмиссия отражает изменение состава образца по глубине распыляемого слоя.

## 2.5 Автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller

Исследуемые образцы были насыщены с использованием автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LPB (Advanced

Materials Corporation, США). Водород получили методом пиролиза на генераторе HyGen 200 (Wallingford, США). Чистота генерируемого водорода составляла 99,9995%. Внешний вид данного комплекса представлен на рисунке 2.6



Рисунок 2.6 – Внешний вид автоматизированного комплекса GRC: 1 – камера низкого давления; 2 – камера высокого давления; 3 – печь; 4 – кнопка включения питания контроллера (боковая панель); 5 – лицевая панель контроллера; 6 – дисплей включения вакуумметра; 7 – верхняя часть камеры присоединяющаяся к контроллеру; 8 – насос; 9 – генератор водорода; 10 – компьютер со специальным программным обеспечением.

## 2.6 Анализатор водорода RHEN 602

Абсолютные концентрации водорода в образцах измеряли методом горячей экстракции с использованием анализатора водорода RHEN 602 (LECO, США) [93]. На рисунке 2.7 представлен внешний вид анализатора водорода RHEN602.



Рисунок 2.7 – Внешний вид анализатор водорода RHEN602

## **4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ**

*Темой магистерской работы является:* Высокодозовая низкоэнергетичная ионная имплантация титана в циркониевых сплавах.

*Целью данной работы* является исследование влияния высокодозовой низкоэнергетичной ионной имплантации титана на структуру, физико-механические свойства и водородостойкость циркониевого сплава Э110.

### **4.1. Потенциальные потребители исследования**

**Продукт:** технология создания титансодержащего слоя для защиты циркониевого сплава от водородного охрупчивания.

**Целевой рынок:** предприятия ядерной энергетики.

### **4.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения**

В данном исследовании циркониевый сплав Э110 с глубоко-модифицированным слоем титана насыщался водородом методом газофазного насыщения. Оценочная карта технических решений приведена в таблице 4.1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot b_i \quad (4.1)$$

где  $K$  – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

$B_i$  – вес показателя (в долях единицы);

$b_i$  – балл  $i$ -го показателя

В данном исследовании:

$B_{k1}$  – балл соответствующему осаждения защитной пленки Ti/TiN;

$B_{k2}$  – балл соответствующему осаждения защитной плёнки TiN;

$K_{k1}$  – конкурентоспособность защитной пленки Ti/TiN;

$K_{k2}$  – конкурентоспособность защитной плёнки TiN.

Таблица 4.1. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентно-способность		
		$B_{\phi}$	$B_{k1}$	$B_{k2}$	$K_{\phi}$	$K_{k1}$	$K_{k2}$
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>							
1. Износостойкость	0,2	5	4	3	0,5	0,4	0,3
3. Надежность	0,2	2	2	1	0,4	0,4	0,2
4. Простота эксплуатации	0,15	5	3	2	0,5	0,3	0,2
<b>Экономичность критерии оценки эффективности</b>							
1. Конкурентоспособность продукта	0,07	5	4	3	0,35	0,28	0,21
2. Уровень проникновения на рынок	0,07	4	5	5	0,28	0,35	0,35
3. Затраты на изготовления	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	5	5	0,4	0,4	0,4
5. Послепродажное обслуживание	0,06	5	3	2	0,3	0,18	0,12
7. Срок выхода на рынок	0,04	5	4	4	0,2	1,16	0,16
8. Наличие сертификации разработки	0,06	4	5	4	0,24	0,3	0,24
<b>Итого</b>	<b>1</b>	<b>45</b>	<b>39</b>	<b>33</b>	<b>3,52</b>	<b>4,05</b>	<b>2,46</b>

По итогам таблицы 4.1 можно сделать вывод, что глубоко-легированный титаносодержащий слой имеет преимущество перед другими методами защиты циркониевых сплавов от водородного охрупчивания. Циркониевый сплав с модифицированным слоем обладает хорошей коррозионной стойкостью, стойкостью к охрупчиванию и механически устойчив при эксплуатации ядерного реактора. А также модифицированный слой является перспективной по сравнению с нанесением защитных покрытий, из-за отсутствия проблем с адгезией.

### 4.3. SWOT-анализ

SWOT-анализ (*Strengths* – сильные стороны, *weanesses* слабые стороны, *opportunities* – возможности и *threats* – угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. Результаты SWOT-анализа представлена на таблице 4.2

Таблица 4.2. Результаты SWOT-анализа

	<b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b> С1. Актуальность темы исследовательской работы С2. Наличие необходимых материалов для исследований С3. Возможность проводить наводороживание близких к физиологическим условиям среде С4 Низкая стоимость используемого оборудования	<b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b> Сл1. Большой срок поставок материалов и комплектующий, используемые при проведении научного исследования Сл2. Отсутствие тестирования технологии в реальных рабочих условиях Сл 3 Длительный срок тестирования опытного образца
<b>Возможности:</b> В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Снижение расхода на сырье и материалы, используемые при научных исследованиях	<b>СиВ:</b> Разработка технологии модификации поверхностного слоя титана в циркониевый сплав для оптимизации работы реактора, с конкурентными преимуществами с оптимальной себестоимостью, высоким качеством.	1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ для тестирования технологии в реальных рабочих условиях 2. Приобретение необходимого оборудования для проведения испытаний опытного образца
<b>Угрозы:</b> У1. Несвоевременное финансирование научного проекта. У2. Дополнительные государственные требования к сертификации продукции	1 Для убедительности полученных результатов исследований необходимо контролировать точность проводимых расчетов. 2 Проводить расчеты для ряда других сплавов для большей для проверки достоверности результатов расчета 3 В проведенных расчетах может быть использованы более точные математические приближения.	1 Привлечение посторонних инвесторов, в качестве грантов, для развития проекта

Опираясь на SWOT анализ можно сделать вывод, что на данный момент преимущества используемых методов преобладают над его недостатками по сравнению с другими методами.

#### 4.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации

Таблица 4.3. Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	5
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	5
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	5
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	2	4
6.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	3
7.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	2
8.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	5
9.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	4
10.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
11.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	2
12.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	4
13.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	2	2
14.	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	<b>ИТОГО БАЛЛОВ</b>	<b>39</b>	<b>50</b>

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (4.2)$$

где  $B_{\text{сум}}$  – суммарное количество баллов по каждому направлению;

$B_i$  – балл по  $i$ -му показателю.

Значение  $B_{\text{сум}}$  позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации.

По результат оценки в 39 баллов можно сделать вывод, что данный проект обладает средней перспективностью.

## 4.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

В качестве метода коммерциализации научной разработке был выбран инжиниринг, так как данный проект направлен на разработку новых технологий по разработке защитных покрытий для циркониевых сплавов от водородного охрупчивания и окисления.

### 4.6 Инициация проекта

#### 4.6.1. Заинтересованные стороны проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

Таблица 4.4. Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
НИ ТПУ	Исследовать влияние имплантации титана на структуру, физико-механические свойства и водородостойкость циркониевого сплава

Таблица 4.5. Цели и результаты проекта

Цели проекта:	Провести исследование высокодозовой низкоэнергетичной ионной имплантации титана на структуру, физико-механические свойства и водородостойкость циркониевого сплава
Ожидаемые результаты проекта:	При увеличении дозы ионной имплантации должно приводить к увеличению фазового состава титана $\alpha$ -Zr-Ti в сплаве циркония марки Э110.
Критерии приемки результата проекта:	Представление результатов по структуре, физико-механическим свойствам материала и водородостойкость материала до и после ионной имплантации
Требования к результату проекта:	<b>Требования:</b>
	Написание статей в высокорейтинговых зарубежных журналах с высоким импакт-фактором.



	Представления результатов на международных конференциях.
	Согласованность научных данных с рядом другими научными исследованиями

Таблица 4.6. рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
1	Кашкаров Егор Борисович Кандидат физ.-мат.наук, ассистент отделения экспериментальной физики НИИ ТПУ	Руководитель	Координация деятельности проекта	66
2	Курочкин А. В., НИИ ТПУ, отделение экспериментальной физики, магистрант	Исполнитель	Выполнение НИР	684
<b>Итого:</b>				750

Таблица 4.7. Ограничения и допущения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	334 139,26
Источник финансирования	НИ ТПУ
Сроки проекта:	9.01.19 – 31.05.19
Дата утверждения плана управления проектом	9.01.19
Дата завершения проекта	31.05.19

## 4.5 План проекта

Таблица 4.8. Календарный план проекта

Код работы	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончани я работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Получения задания	2	9.01.2019	10.01.2019	Кашкаров Егор Борисович
2	Составления плана выполнения работ по проекту	3	11.01.2019	14.01.2019	Кашкаров Егор Борисович
3	Изучение литературы, составление литературного обзора	34	15.01.2017	22.02.2017	Курочкин А.В.
4	Проведение эксперимента	30	25.02.2019	01.04.2019	Курочкин А.В.
5	Обобщения и оценка результатов	33	02.04.2019	11.05.2019	Курочкин А.В.,
6	Оформление выводов, написание статей	17	13.05.2019	31.05.2019	Курочкин А.В. Кашкаров Егор Борисович
Итого:		119	9.01	31.05	

Перевод длительности каждого этапа из рабочих в календарные дни, осуществляется при помощи следующей формулы 6.3:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}} \quad (6.3)$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в календарных днях;  $T_{pi}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в рабочих днях;  $k_{\text{кал}}$  – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле 6.4:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} \quad (6.4)$$

где  $T_{\text{кал}}$  – количество календарных дней в году;  $T_{\text{вых}}$  – количество выходных дней в году;  $T_{\text{пр}}$  – количество праздничных дней в году.

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} = 1,22$$

В таблице 4.9 приведен календарный план-график проведения НИОКР по теме магистерской диссертации.

Таблица 4.9. Календарный план-график проведения НИОКР

Код работы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	Т <sub>к</sub> , дн.	Продолжительность выполнения работ														
				Янв.			Февр.			Март			Апрель			Май		
				2	3		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	Получения задания	Руководитель	2	■														
2	Составления плана выполнения работ по проекту	Руководитель	3	■														
3	Изучение литературы, составление литературного обзора	Инженер (магистрант)	41		■	■												
4	Проведение эксперимента	Инженер (магистрант)	37					■	■	■	■	■						
5	Обобщение и оценка результатов	Инженер (Магистрант)	40										■	■	■	■		
6	Оформление выводов	Руководитель, инженер (магистрант)	21														■	■
Итого кал. дней			144															

■ – Руководитель;

■ Инженер

#### **4.7 Бюджет научного исследования**

Был составлен полный бюджет научных исследований. Расходы научных исследований состоят из материальных затрат, расходов на специальные оборудования, основной и дополнительной заработной платы, социальные отчисления, и накладные расходы. Была составлена таблица 4.9 с группировкой затрат по статьям.

Таблица 4.10. Группировка расходов по статьям

Статьи							
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальн ых) работ, руб.	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.	Отчисления на социальные нужды, руб.	Прочие прямые расходы, руб.	Накладные расходы, руб.	Итого плановая себестоимость, руб.
<b>40 823</b>	<b>16 438,46</b>	<b>149 652,7</b>	<b>22 447,9</b>	<b>46 467,16</b>	<b>6 679,86</b>	<b>51 630,18</b>	<b>334 139,26</b>

## Сырье, материалы, покупные изделия (за вычетом отходов)

В статью расходов входит затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. В таблице 4.11 приведена таблица расходов по данной статье.

Таблица 4.11. Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Спирт	100 мл, (90%)	2	45	90
Двухсторонний скотч		1	70	70
Абразивная бумага для шлифовки	Диаметр 300 мм	80	500	40000
Образцы из циркониевого сплава	Э110, 20×20×2 мм	4	52,25	209
Всего за материалы				40369
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				454
<b>Итого по статье <math>C_m</math></b>				<b>40823</b>

## Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

При выполнении исследования дополнительное оборудование для проведения исследований не было приобретено. Все использованное оборудование являлось собственностью отделения экспериментальной физики НИИ ТПУ.

Необходимо рассчитать амортизационные отчисления для использованного оборудования. Затраты на амортизационные отчисления рассчитываются по формуле:

$$C_{\text{аморт}} = C_{\text{об}} \cdot \frac{\left(\frac{1}{n} \cdot 100 \%\right)}{N} \cdot T \quad (4.3)$$

где  $C_{\text{об}}$  – стоимость оборудования,  $n$  – эксплуатационный срок оборудования,  $N$  – количество календарных дней в году,  $T$  – количество дней использования оборудования.

В исследовании использовались: ионная имплантация титана в сплав циркония. В таблице 4.12 приведены результаты вычисления амортизационных отчислений для оборудования.

Таблица 4.12. Амортизационные отчисления оборудования

№	Наименование	Первоначальная цена $C_{об}$ , руб.	Срок эксплуатации оборудования, год	Количество рабочих дней использования оборудования, дни	Амортизационные отчисления, руб.
1	«Радуга-Спектр»	4 000 000	10	15	16 438,46
<b>Итого</b>		<b>32876,71 рублей</b>			

$$C_{аморт} = 4\,000\,000 \cdot \frac{\left(\frac{1}{10} \cdot 100\%\right)}{365} \cdot 15 = 16\,438,46$$

Потребляемая мощность установки «Радуга-Спектр» составляет 12,5 кВт/час. Длительность ежедневной работы на установке составляет 5 часов. Стоимость электроэнергии в Томске составляет 5,8 рубля за 1 кВт/час. Следовательно, стоимость электропотребления за 15 дней для установки составляет:

$$12,5 \times 5 \times 5,8 \times 15 = 5\,437,5 \text{ (руб.)}$$

Потребительная мощность компьютера составляет 0,3 кВт/час. Таким образом затраты в течении 119 дней (6 часов в день) за ПК составили:

$$0,3 \times 6 \times 5,8 \times 119 = 1\,242,36 \text{ (руб.)}$$

### Основная заработная плата

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (4.4)$$

$Z_{осн}$  – основная заработная плата;

$Z_{доп}$  – дополнительная заработная плата

Основная заработная плата ( $Z_{осн}$ ) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}} \quad (4.5)$$

где  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата одного работника;

$T_{\text{р}}$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{\text{дн}}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}} \quad (4.6)$$

где  $Z_{\text{м}}$  – месячный должностной оклад работника, руб.;  $M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня  $M = 11,2$  месяца, 6-дневная неделя; при отпуске в 48 раб. дней  $M = 10,4$  месяца, 6-дневная неделя;  $F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (табл. 4.13). Баланс составлялся для 6 дневной рабочей недели.

Таблица 4.13. Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	52
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	48	48
- невыходы по болезни		
<b>Действительный годовой фонд рабочего времени</b>	<b>251</b>	<b>251</b>

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}} \quad (4.7)$$

где:  $Z_{\text{б}}$  – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{пр}}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3;

$k_{\text{д}}$  – коэффициент доплат и надбавок составляет 0,3;

$k_{\text{р}}$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Руководителем данной научно-исследовательской работы является сотрудник с должностью ассистента ОЭФ и ученой степенью кандидата физика математических наук заработная плата по окладу которого составляет 20800 рублей  $\times 1,28 = 26\,624$  рублей.

$$З_{\text{м}} = 26\,624 \cdot (1 + 0,3 + 0,3) \cdot 1,3 = 55\,377,92 \text{ рублей}$$

Инженер получает оклад, равный 12 663 руб./мес. Месячный должностной оклад инженера равен

$$З_{\text{м}} = 12\,663 \cdot (1 + 0,3 + 0,3) \cdot 1,3 = 26\,339 \text{ рублей}$$

Среднедневная заработная плата руководителя равна:

$$З_{\text{дн}} = \frac{55\,377,92 \cdot 10,4}{251} = 2\,294,54 \text{ рублей}$$

Среднедневная зарплата инженера составляет:

$$З_{\text{дн}} = \frac{26\,339 \cdot 10,4}{251} = 1\,091,34 \text{ рублей}$$

Основная заработная плата руководителя равна:

$$З_{\text{осн}} = 2\,294,54 \cdot 11 = 25\,239,94 \text{ рублей}$$

Основная заработная плата инженера равна:

$$З_{\text{осн}} = 1\,091,34 \cdot 114 = 124\,412,76 \text{ рублей}$$

В табл. 4.14 приведена форма расчёта основной заработной платы.

Таблица 4.14. Таблица расчета основной заработной платы

Исполнители	З <sub>б</sub> , руб.	k <sub>пр</sub>	k <sub>д</sub>	k <sub>р</sub>	З <sub>м</sub> , руб	З <sub>дн</sub> , руб.	Т <sub>р.</sub> раб. дн.	З <sub>осн</sub> , руб.
Руководитель	26 624	0,3	0,3	1,3	55 377,92	2 294,54	11	25 239,94
Инженер	12 663	0,3	0,3	1,3	26 339	1 091,54	114	124 412,76
Итого:								149 652,7

### **Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала**

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$З_{\text{доп}} = K_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} \quad (4.8)$$



где :  $Z_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата, руб.;  $k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной зарплаты, который 15 %;  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата, руб.

Дополнительная заработная плата руководителя равна:

$$Z_{\text{доп}} = 25\,239,94 \cdot 0,15 = 3\,785,99 \text{ рублей}$$

Дополнительная заработная плата инженера равна:

$$Z_{\text{доп}} = 124\,412,76 \cdot 0,15 = 18\,661,91 \text{ рублей}$$

В табл. 4.15 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.15. Таблица основной и дополнительной заработной платы.

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата	25 239,94	124 412,76
Дополнительная зарплата	3 785,99	18 661,91
Зарплата исполнителя	29 025,93	143 074,67
<b>Итого по статье <math>C_{\text{зн}}</math></b>	<b>172 100,6 рублей</b>	

### Отчисления на социальные нужды

Данная статья расходов рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (4.9)$$

где  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.), который равняется  $k_{\text{внеб}} = 0,27$

Таблица 4.16. Таблица отчислений на социальные нужды

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Зарплата	29 025,93	143 074,67
Отчисление на социальные нужды	7 837	38 630,16
<b>Итого:</b>	<b>46 467,16</b>	

## Накладные расходы

Накладные расходы составляют 30% от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{нак}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (4.10)$$

где  $k_{\text{накл}}$  – коэффициент накладных расходов, который равен 30 % (0.3).

Таблица 4.17. Таблица накладных расходов

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Зарплата	29 025,93	143 074,67
Накладные расходы	8 707,78	42 922,40
<b>Итого:</b>	<b>51 630,18</b>	

## 4.7 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. В таблице 4.18 сведены возможные риски проекта

Таблица 4.18. Реестр рисков проектов

N	Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска*	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	Невыполнение исследований в срок	Наказание за невыполнения контрактных обязательств	2	1	Низкий	Привлечение дополнительных рабочих сил	Систематическое остановки экспериментальных исследований
2	Отсутствие необходимого оборудования и образцов	Невозможность проведения необходимых исследований для проекта	3	4	Высокий	Более тщательное планирование проекта	Недостаток финансирования
3	Недостоверность полученных результатов	Низкая точность выводов из эксперимента	2	4	Средний	Тщательное проведение экспериментальных работ	Неправильное использование используемого оборудования

#### 4.8 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} \quad (4.11)$$

где  $I_{\Phi}^p$  - интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость i-го варианта исполнения;

$\Phi_{max}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Так как разработка имеет одно исполнение то:

$$I_{\Phi}^p = \frac{319162}{330625} = 0.96$$

Для аналогов соответственно:

$$I_{\Phi}^{a1} = \frac{330625}{330625} = 1$$

$$I_{\Phi}^{a2} = \frac{325500}{330625} = 0,98$$

$I_{\Phi}^{a1}$  – соответствует защитной пленки Ti/TiN;

$I_{\Phi}^{a2}$  – соответствует защитной плёнки TiN.

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i \cdot b_i^{m*} \quad (4.12)$$

$$I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i \cdot b_i^p \quad (4.13)$$

где  $I_m^a$  – интегральный показатель ресурсоэффективности для аналога;

$I_m^p$  – интегральный показатель ресурсоэффективности разработки;

$a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го параметра;

$b_i^a$  – бальная оценка  $i$ -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

$n$  – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы, пример которой приведен ниже.

Таблица 4.19. Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ ПО	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,25	4	3	3
2. Удобство в эксплуатации	0,3	4	3	5
3. Энергосбережение	0,15	3	4	2
4. Надежность	0,2	5	4	3
5. Материалоемкость	0,1	5	4	4
ИТОГО	1	21	18	17

$$I_m^p = 0.25 \cdot 4 + 0.3 \cdot 4 + 0.15 \cdot 3 + 0.2 \cdot 5 + 0.1 \cdot 5 = 4.15$$

$$I_1^a = 0.25 \cdot 3 + 0.3 \cdot 3 + 0.15 \cdot 4 + 0.2 \cdot 4 + 0.1 \cdot 4 = 3.45$$

$$I_2^a = 0.25 \cdot 3 + 0.3 \cdot 5 + 0.15 \cdot 2 + 0.2 \cdot 3 + 0.1 \cdot 4 = 3.55$$

Интегральный показатель эффективности разработки  $I_{\text{финр}}^p$  и аналога  $I_{\text{финр}}^a$  определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{финр}}^p = \frac{I_m^p}{I_{\text{ф}}^p}; \quad I_{\text{финр}}^a = \frac{I_m^a}{I_{\text{ф}}^a} \quad (4.14)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^a} \quad (4.15)$$

где  $\mathcal{E}_{\text{ср}}$  – сравнительная эффективность проекта;  $I_{\text{мэ}}^p$  – интегральный показатель разработки;  $I_{\text{мэ}}^a$  – интегральный технико-экономический показатель аналога.

$$I_{\text{финр}}^p = \frac{4,15}{0,91} = 4,56$$

$$I_{\text{финр}}^{a1} = \frac{3,45}{1} = 3,45$$

$$I_{\text{финр}}^{a2} = \frac{3,55}{0,93} = 3,81$$

$$\mathcal{E}_{\text{ср}1} = \frac{4,56}{3,45} = 1,32$$

$$\mathcal{E}_{\text{ср}1} = \frac{4,56}{3,81} = 1,2$$

Таблица 4.20. Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,93	0,91
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,45	3,55	4,15
3	Интегральный показатель эффективности	3,45	3,81	4,5+6
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,32	1,2	1

## **Выводы**

Данная магистерская диссертационная работа направлена на исследование влияния высокодозовой низкоэнергетичной ионной имплантации титана на структуру, физико-механические свойства сплава марки Э110.

В таблице 4.8 представлены расчётные данные затрат на проведения данного исследования. Научно-исследовательская работа была выполнена за 119 дней. Затраты на данное исследование составили около 334 139,26 рублей. Работа обладает особой значимостью для проведения дальнейших научных исследований и способствует решением фундаментальных вопросов.

## **5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ**

В связи с различными чрезвычайными ситуациями, происходящими на предприятии, соответственно очень важным является обеспечение безопасности рабочих мест на предприятии, и предотвращение возможных опасных ситуаций.

Для выполнения магистерской диссертационной работы на тему: «Высокодозовая низкоэнергетичная ионная имплантация титана в циркониевых сплавах Zr-1Nb» был использован ряд аналитического оборудования. Одной из наиболее важной экспериментальной установки в данном исследовании является «Радуга-спектр» для модификации титансодержащего слоя в сплав циркония марки Э110. Работа данной установки на методе иммерсионной ионной имплантации с твердой мишенью и в среде инертного газа. В данной главе будет рассмотрено правило безопасной работы при работе с экспериментальной установкой по внедрению модифицированного слоя титана на поверхность циркониевого сплава марки Э110. Были описаны условия работы с экспериментальной установкой. Выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, производимые перед началом работы.

### **5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

Внедрение ионов титана в сплав циркония марки Э110 проводились на установке «Спектр-Радуга». Основная работа заключалась в наблюдении в режиме онлайн за стабильной работой турбомолекулярного насоса, подачей инертного газа (аргона) в рабочую камеру, и стабильным отводом тепла от стенок камеры, которые отображались на дисплее ЭВМ. Исходя из этого необходимо рассматривать эргономические требования для рабочего места

оператора, рабочее место которого связана с наблюдением дисплея ЭВМ. Для обоснования эргономических требований используются следующие нормативно-правовые документы:

ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования

СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 "Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы" (с изменениями на 21 июня 2016 года)

ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)

ГОСТ Р ИСО 6385-2016 Эргономика. Применение эргономических принципов при проектировании производственных систем

ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения

Согласно ПНД Ф 12.13.1-03 к работе в аналитических лабораториях допускается лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинское освидетельствование для решения вопроса о возможности работы в лаборатории. Каждый сотрудник лаборатории должен соблюдать правила безопасности лаборатории.

Рабочие места должны быть спроектированы таким образом, чтобы способствовать достижению целей производственной системы, в том числе достижению оптимальной общей рабочей нагрузки на сотрудников (ГОСТ Р ИСО 6385-2016). Рабочая среда должна быть разработана и поддерживаться таким образом, чтобы минимизировать неблагоприятные физические, химические, биологические и социальные условия, влияющие на здоровье и безопасность людей, а также на их способность и готовность выполнять стоящие перед ними задачи



Согласно ГОСТ Р 50923-96 рабочее место с дисплеем должно обеспечивать оператору возможность удобного выполнения работ в положении сидя и не создавать перегрузки костно-мышечной системы.

Основными элементами рабочего места оператора являются: рабочий стол, рабочий стул (кресло), дисплей, клавиатура; вспомогательными – пюпитр, подставка для ног. Рабочий стул должен быть подъемно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также расстоянию спинки от переднего края сиденья. Требования каждому из этих элементов рабочего места рассмотрено в ГОСТ Р 50923-96 подробно. Дисплей на рабочем месте оператора должен располагаться так, чтобы изображение в любой его части было различимо без необходимости поднять или опустить голову.

## 5.2. Вредные факторы проектируемой производственной среды

В данном разделе был проведен анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть при проведении исследований в лаборатории.

Для идентификации потенциальных факторов необходимо использовать ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация». Перечень опасных и вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
1. Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	+	+	– СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение; – СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы»; – СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в
2. Превышение уровня шума	–	–	+	
3. Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	
4. Отклонение показателей	+	+	+	

электромагнитного излучения				помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки; – СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений; – ГОСТ12.1.002-84. Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах;
5. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	–	+	+	
6. Повышенное содержание химических веществ в атмосфере окружающей среды	+	+	+	

### 5.3. Анализ вредных факторов

#### 5.3.1. Вредные производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего

Основными факторами, характеризующими микроклимат производственной среды, являются: температура, подвижность и влажность воздуха. Отклонения данных параметров от нормы оказывает вредное влияние на человека, при этом обычно возникают ухудшение самочувствия работника, снижение эффективности работы и различные заболевания. Неблагоприятные условия могут вызывать перенапряжение механизма терморегуляции, что ведет к перегреву или переохлаждению организма.

Высокая температура приводит к быстрой утомляемости работника, может привести к перегреву организма, тепловому удару. А низкая температура может вызвать местное или общее охлаждение организма, и привести к простудному заболеванию либо обморожению. Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление.

Высокая относительная влажность при высокой температуре воздуха способствует перегреванию организма, при низкой температуре увеличивается теплоотдача с поверхности кожи. Низкая влажность вызывает неприятные ощущения в виде сухости слизистых оболочек дыхательных путей работающего.

В лаборатории осуществляется естественная вентиляция. Воздух поступает и удаляется через щели, окна, двери. Основной недостаток такой вентиляции в том, что приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания.

При нормировании метеорологических условий в производственных помещениях учитывают время года, физическую тяжесть выполняемых работ, а также количество избыточного тепла в помещении. Оптимальные и допустимые метеорологические условия температуры и влажности воздуха устанавливаются согласно ГОСТ 12.1.005-88.

Для поддержания нормальных параметров микроклимата в рабочей зоне применяются следующие мероприятия: устройство систем вентиляции, кондиционирование воздуха и отопление. Вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путём. Общий объем притока воздуха в помещении должен соответствовать объему вытяжки.

Согласно СН-245-71 объем производственных помещений должен быть таким, чтобы на одного работающего приходилось не менее  $15 \text{ м}^3$  свободного пространства и не менее  $6 \text{ м}^2$  площади.

### **5.3.2. Недостаточная освещенность рабочей зоны**

Для данной рабочей зоны выбираем светильник накладной ЛПО 218/ЛПО 418, крепящийся на поверхность потолка, мощностью  $4 \times 18 \text{ Вт}$ , производитель «*Lightlux*». Параметры светильника:  $595 \times 595 \times 80 \text{ мм}$ .

**Основная цель данной главы** рассчитать освещенность помещения, сравнить с оптимальной освещенностью, определить является ли данный тип освещения равномерным.

Пространственное положение светильников в выбранном помещении зависит от следующих параметров: высота помещения  $H=3 \text{ м}$ ; расстояние светильников от перекрытия  $h_c=0,2 \text{ (м)}$ ; высота подвеса  $h_n=H-h_c \text{ (м)}$ ; высота

рабочей поверхности над полом  $h_p=0,7$  (м); расчетная высота  $h=H-h_n-h_p=2,1$  (м); расстояние между соседними светильниками  $L$ (м); расстояние от крайних светильников до стены  $l$  (м).

Оптимальное расстояние  $l$  от крайнего ряда светильников до стены рекомендуется принимать равным  $L/3$ . Наиболее приемлемым расположением светильников является их расположение в шахматном порядке, либо по сторонам квадрата. В данном случае будет использовано размещение по сторонам квадрата.

Люминесцентные светильники при равномерном расположении обычно располагаются рядами. Основным критерием оптимального расположения светильников является величина  $\lambda=L/h$  – выгодное расстояние между осветительными приборами. Уменьшение данного соотношения удорожает устройство и обслуживание освещения, а чрезмерное увеличение ведёт к резкой неравномерности освещённости.

Данная величина зависит от кривой света светильника. Для выбранного светильника характерна кривая типа Д, где  $\lambda=1,2....1,6$ . При выполнении расчета принимаем  $\lambda=1,4$ .

Расстояние между светильниками определяется как (5.1):

$$L = \lambda \times h = 1,4 \times 2,1 = 2,94 \text{ (м)} \quad (5.1)$$

Расстояние от крайних светильников до стены (5.2):

$$l = \frac{L}{3} = \frac{2,94}{3} = 0,98 \text{ (м)} \quad (5.2)$$

Количество рядов светильников определим по формуле (5.3):

$$N_A = \frac{A}{L} = 8/2,94 = 2,72 \sim 3 \quad (5.3)$$

где  $A$  – ширина помещения,  $L$  – расстояние между светильниками.

Так как длина помещения составляет 5 м, учитывая то, что расстояние между светильниками равно 2,94 м, светильники будут располагаться по длине в два ряда.

Расчёт общего равномерного освещения. Для произведения расчёта общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей

поверхности используется метод коэффициента светового потока, который учитывает световой поток, отражённый от потолка и стен. Световой поток лампы накаливания или группы люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi = \frac{E_H \times S \times K_3 \times z}{N \times n \times \eta} \times 100 = \frac{300 \times 40 \times 1,5 \times 1,1}{4 \times 6 \times 53} \times 100 = 1556 (\text{лм}) \quad (5.4)$$

где  $E_H$  – нормируемая минимальная освещенность (лк);  $S$  – площадь освещаемого помещения ( $\text{м}^2$ );  $K_3$  – коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника; для помещения с малым выделением пыли принимаем равным 1,5;  $z$  – коэффициент неравномерности освещения, отношение  $E_{\text{ср}}/E_{\text{min}}$  для люминесцентных ламп при расчётах берётся равным 1,1;  $N$  – число ламп в светильнике (шт);  $n$  – число светильников (шт);  $\eta$  – коэффициент использования светового потока (%).

Коэффициент использования светового потока показывает, какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность. Он зависит от индекса помещения, типа светильника, высоты светильников над рабочей поверхностью и коэффициентов отражения стен  $\rho_c$  и потолка  $\rho_n$ .

Индекс помещения определяется по формуле (5.5):

$$i = \frac{s}{H \times (A+B)} = \frac{40}{3 \times (5+8)} = 1,03 \quad (5.5)$$

Для коэффициентов отражения берутся приблизительные значения: = 50 % и потолка = 30 %. Значения коэффициента использования светового потока светильников с люминесцентными лампами примем равным 53 %. Согласно полученным расчетным данным, выбираем ближайшую стандартную лампу – люминесцентная лампа *Osram L 18W/865* мощностью 18 Вт. Характеристики такого типа ламп приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Характеристики лампы Osram L 18W/865

Артикул	W, Вт	$E_H$ , лм	Цветовая температура	Цоколь	L, мм	D, мм
Osram L 18W/865	18	1300	6500	G13	36	26

В соответствии с таблицей 5.2  $\Phi_{\text{л}} = 1300$  лм, тогда:

$$\Phi_{\text{рас}} = \frac{300 \times 40 \times 1,5 \times 1,1}{24 \times 0,53} = 1557,$$

$$10\% \leq \frac{\Phi_{рас} - \Phi_{л}}{\Phi_{рас}} = \frac{1557 - 1300}{1557} = 16,5\% \leq 20\%.$$

Проведенный расчет вполне соответствует реализованному в настоящее время варианту освещения в помещении – шесть светильников с четырьмя люминесцентными лампами по 18 Вт (итого 24 лампы). План расположения светильников в помещении приведено на рисунке 5.1 Данное расположение светильников соответствует требуемой мощности электрической осветительной установки для создания заданной освещённости [112]. Отклонение  $\Phi_{рас}$  от  $\Phi_{л}$  составляет около 16,5%, что удовлетворяет требуемым нормам. Таким образом, выбранная осветительная система создает равномерное общее освещение.

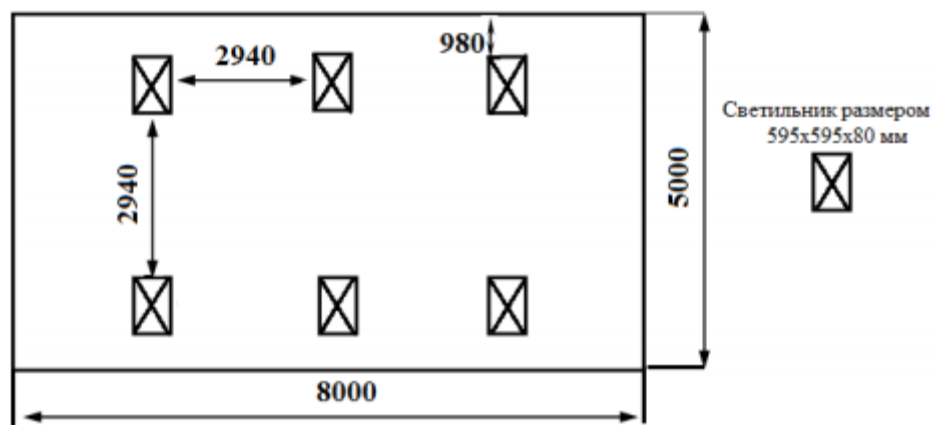


Рисунок 5.1 – Схема размещения светильников в помещении

### 5.3.3. Превышение уровня шума

Шум – колебания, как правило, беспорядочные, разнообразной физической природы. Такие колебания, отличающиеся сложностью спектральной и временной структуры. Длительное воздействие шумовых колебаний на человека может привести к ослаблению слуха, а в некоторых случаях – к полной его потере. Установлено, что загрязнение шумовыми колебаниями среды, на рабочем месте, негативно влияет на людей. Как следствие, у работающих, понижается внимание, увеличиваются затраты энергии при идентичной физической нагрузке, тормозятся психические

реакции и т.п. Как итог – понижается производительность труда, страдает качество выполняемой работы.

Уровни шума на рабочих местах пользователей персональных компьютеров не должны превышать значений, утверждённых. Рабочая зона соотносится с категорией «Высококвалифицированная работа, требующая сосредоточенности, административно-управленческая деятельность, измерительные и аналитические работы в лаборатории; рабочие места в помещениях цехового управленческого аппарата, в рабочих комнатах конторских помещений, в лабораториях». Максимально допустимые уровни звука, уровни звукового давления и эквивалентные уровни звука для такой категории приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Максимально допустимые уровни звука, уровни звукового давления и эквивалентные уровни звука

Уровни звукового давления в октавных полосах со среднегеометрическими частотами [Гц]									Уровни звука в [дБ]
31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	60
93	79	70	68	58	55	52	52	49	

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть средства коллективной (СКЗ) и индивидуальной защиты (СИЗ).

К СКЗ относятся: устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования; изоляция источников шума от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения; применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения. В качестве материала можно использовать минеральную вату, гипсокартон, стекловату, базальтовую вату, древесное волокно, вспененный полиэтилен и др. К СИЗ – применение спецодежды, спецобуви и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны.

## **5.4. Выявление опасных факторов проектируемой производственной среды**

При выполнении работы возможно воздействие следующих опасных производственных факторов:

- 1) Электробезопасность;
- 2) Пожаровзрывоопасность.

### **5.4.1. Опасность поражения электрическим током**

Неисправность проводки установки может стать причиной поражения электрическим током. Прохождение тока может вызывать у человека раздражение и повреждение различных органов. Пороговый не отпускающий ток составляет 50 Гц (6–16мА). Защита от воздействия электрического тока осуществляется путем проведения организационных, инженернотехнических и лечебно-профилактических мероприятий [113].

Электробезопасность должна обеспечиваться конструкцией электроустановок, техническими способами и средствами защиты. Электроустановки и их части выполнены таким образом, чтобы работающие не подвергались опасным и вредным воздействиям электрического тока и электромагнитных полей, и соответствовать требованиям электробезопасности.

Помещения разделяются на три класса опасности. Используемое помещение относится к классу с повышенной опасностью, так как в данном 84 помещении возможно одновременное прикосновения человека к имеющей соединение с землей металлоконструкцией здания с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования с другой стороны. Граничные значения напряжений, при повышении которых требуется выполнение защиты от косвенного прикосновения для помещений с повышенной



опасностью составляет  $>25$  В переменного тока и  $>60$  В постоянного тока [114].

Для предотвращения поражения электрическим током следует проводить следующие мероприятия:

1. содержать оборудование в работоспособном состоянии и эксплуатировать его в соответствии с нормативно-техническими документами;
2. своевременно проводить техническое обслуживание;
3. соблюдать технику безопасности при работе с оборудованием;
4. проводить инструктаж для работников.

В качестве мероприятий по обеспечению безопасности работы с электрооборудованием могут быть использованы:

1. изоляция токоведущих частей;
2. малое напряжение в электрических цепях;
3. защитное заземление, зануление, защитное отключение;
4. применение разделяющих трансформаторов;
5. использование оболочек и блокировок для предотвращения возможности случайного прикосновения к токоведущим частям и ошибочных действий или операций;
6. защитные средства и предохранительные приспособления.

Индивидуальные защитные средства подразделяются на основные и дополнительные. К основным защитным изолирующим средствам в установке до 1000 В относятся изолирующие штанги, клещи изолирующие и электроизмерительные указатели напряжения, диэлектрические перчатки, слесарно-монтажный инструмент с изолирующими рукоятками. К 85 дополнительным изолирующим защитным средствам относятся средства, которые дополняют основные средства защиты, а также могут служить для защиты от напряжения прикосновения и шагового напряжения. Дополнительными защитными средствами в установках до 1000 В служат

диэлектрические галоши, диэлектрические коврики, изолирующие подставки [115].

#### 5.4.2. Пожаровзрывоопасность

Используемое помещение относится к категории Б по пожарной и взрывопожарной опасности, так в данном помещении расположены горючие легковоспламеняемые материалы, также баллоны с газами. Помещение, в котором находится установка, оснащено аварийными выходами, обеспечено средствами пожаротушения, сигнализацией оповещения пожара. План эвакуации представлен на рисунке 5.2.

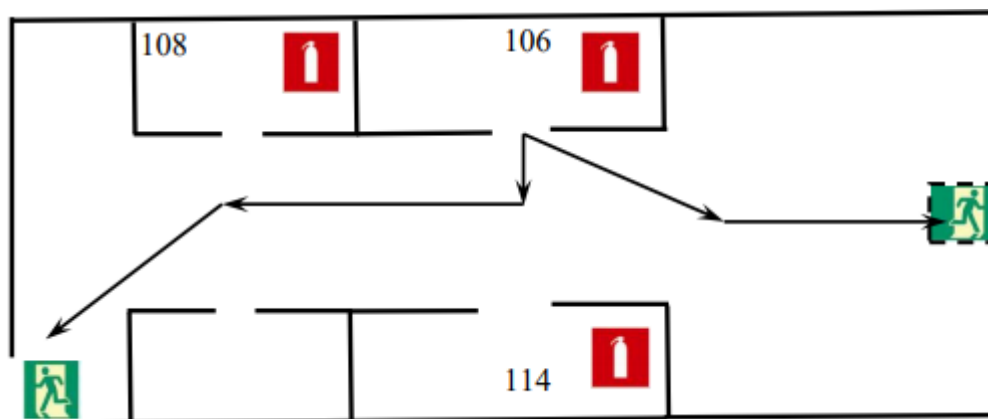


Рисунок 5.2 – План эвакуации рабочих помещений

Работники допускаются к работе только после прохождения инструктажа о мерах пожарной безопасности, во всех помещениях вывешены таблички с указанием номера телефона вызова пожарной охраны и таблички с направлением пути эвакуации и план эвакуации. В лаборатории расположены огнетушители порошковые ОП-4(з)- АВСЕ-02 (предназначен для тушения твердых, жидких и газообразных веществ и электроустановок до 1000 вольт) [116, 117].

Причинами возникновения пожара могут быть:

1. Нарушение правил эксплуатации электрического оборудования;
2. Курение в неустановленных местах;
3. Перегрузка электрических сетей;

4. Нарушение правил пожарной безопасности;
5. Неправильное хранение возгорающихся веществ.

При работе на установке используются баллоны с аргоном и азотом. Эксплуатация баллонов связана с рядом опасных факторов. Наполненный сжатым газом баллон обладает большой энергией, и если в нем образуется отверстие, то газ истекает из него с критической скоростью. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, находящихся под высоким давлением описаны. В целях безопасности, выполнены общие правила эксплуатации баллонов:

1. Баллоны установлены вертикально и надежно закреплены в таком положении металлическим хомутом, а также защищены от падения на них сверху каких-либо предметов.

2. Баллоны с газом, устанавливаемые в помещении находятся от радиаторов отопления и других отопительных приборов на расстоянии не менее 1 метра и от печей и других источников тепла с открытым огнем не менее 5 метров. При невозможности выдержать необходимое расстояние, необходимо применять защитные экраны, предохраняющие баллоны от местного разогрева, располагая баллон не ближе 0.1 м от экрана. Установленные баллоны также необходимо предохранять от действия солнечных лучей [<sup>118</sup>].

3. Выпуск газов из баллона производится через редуктор, предназначенный исключительно для данного газа и окрашенный в соответствующий цвет.

## **5.5. Охрана окружающей среды**

В настоящее время одним из важных вопросов в любой сфере деятельности является вопрос экологичности. Экологичность отхода представляет собой способность отхода не оказывать отрицательного воздействия на окружающую среду за пределами допустимых значений.

В настоящий момент ведутся активные работы по переработке отходов, их утилизации или обеспечения повторного использования. Переработка является процессом деятельности, направленным на изменение физического, химического состояния отхода для дальнейшего обращения с отходами.

В данной работе отходами являются металлические порошки (алюминий, титан, медь), полученные вследствие чистки камеры и других компонентов установки.

Утилизация металлических отходов состоит из нескольких технологических операций, включающих в себя:

1. демонтаж конструкций и сбор металлических отходов;
2. транспортировку отходов на перерабатывающее предприятие;
3. проверка металлических отходов (в т.ч. дозиметрическая);

## **5.6. Защита в чрезвычайных ситуациях**

Чрезвычайная ситуация (ЧС) – обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей. ЧС бывают техногенные и природные. Техногенные ЧС вызваны производственной деятельностью человека, в то время как природные ЧС возникают по причине природных явлений и процессов. Так, к техногенным чрезвычайным ситуациям относятся пожары и взрывы на производстве, аварии с выбросом химически опасных или радиоактивных веществ и т.д. Природные ЧС могут возникнуть ввиду наводнения, заморозка, урагана и т.д. Рассмотрим две наиболее типичных чрезвычайных ситуации, которые могут произойти на предприятии.

Первый случай: остановка производства в результате сильных морозов.

Меры по предупреждению ЧС:

1. Повышение устойчивости системы электроснабжения. В первую очередь целесообразно заменить воздушные линии электропередач на кабельные (подземные) сети, использовать резервные сети для запитки потребителей, предусмотреть автономные резервные источники электропитания объекта (передвижные электрогенераторы).

2. Использование запасных автономных источников теплоснабжения, заглубления теплотрасс.

3. Обеспечение устойчивости систем водоснабжения (устройство дублирования водопитания, кольцевание системы, заглубление водопроводов, обустройство резервных емкостей и водохранилищ, очистка воды от вредных веществ и т.п.).

4. Обеспечение устойчивости системы водоотведения. Повышение устойчивости системы канализации достигается созданием резервной сети труб, по которым может отводиться загрязненная вода при аварии основной сети. Насосы, используемые для перекачки загрязненной воды, комплектуются надежными источниками электропитания.

Второй случай: диверсия. Для обеспечения безопасности работника, предотвращения хищений и проникновении посторонних лиц на предприятие следует использовать ряд мер безопасности:

1. Организовать контрольно-пропускной пункт.

2. Установить системы видеонаблюдения в производственных цехах, а также на всех входах и выходах из здания.

3. Установить оповещающие системы безопасности при несанкционированном проникновении на предприятие в нерабочее время

### **5.6.1. Пожарная безопасность**

Самым распространенным видом ЧС является пожар. Под пожаром понимают неконтролируемое горение, причиняющее материальный ущерб, вред жизни и здоровью людей, интересам общества, государству.

По взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1 - В4, Г и Д, а здания - на категории А, Б, В, Г и Д. По пожарной опасности наружные установки подразделяются на категории Ан, Бн, Вн, Гн и Дн.

Согласно НПБ 105-03 лаборатория относится к категории А – вещества и материалы, способные взрываться и гореть при взаимодействии с водой или кислородом воздуха.

По степени огнестойкости данное помещение относится к 1-й степени огнестойкости по СНИП 2.01.02-85 (выполнено из кирпича, которое относится к трудно сгораемым материалам). Возникновение пожара при работе с электронной аппаратурой может быть по причинам как электрического, так и неэлектрического характера.

Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, статическое электричество и т.д. Для устранения причин возникновения и локализации пожаров в помещении лаборатории должны проводиться следующие мероприятия:

- а) использование только исправного оборудования;
- б) проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности;
- в) отключение электрооборудования, освещения и электропитания при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании работ;
- г) содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды.

Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В. Кроме того, порошковые применяют для тушения документов.

Для тушения токоведущих частей и электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель, например, ОП-5.

В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже должно размещаться не менее двух переносных огнетушителей. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации людей. План эвакуации представлен на рисунке 5.3.

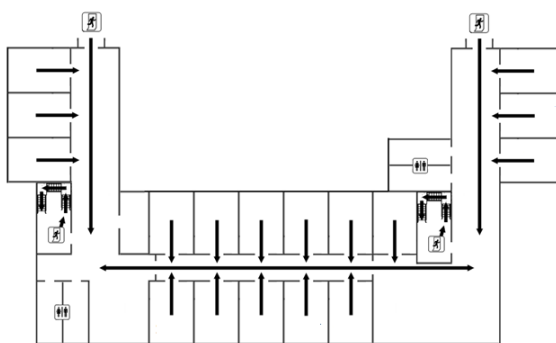


Рисунок 5.3 – План эвакуации людей при пожаре

Здание должно соответствовать требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, порошковых или углекислотных огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к выходу.

## **Вывод**

В данной главе рассмотрены условия работы с установкой по внедрению ионов титана в сплав циркония марки Э110, выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы. Также были рассмотрены различные чрезвычайные ситуации при работе с экспериментальной установкой «Радуга-Спектр», а также правила по предотвращению несчастных случаев. В целях практической безопасности, был выполнен теоретический расчёт по освещенности помещения, который удовлетворяет требуемым нормам общего равномерного освещения. В результате данного расчёта было выявлено, что отклонение светового потока ламп от нормируемой минимальной освещенности составляет около 16,5%, что удовлетворяет требуемым нормам. Таким образом, выбранная осветительная система, где находится экспериментальная установка «Радуга-Спектр», создает равномерное общее освещение.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было проведено исследование влияния высокодозовой низкоэнергетичной ионной имплантации титана на структуру, физико-механические свойства и водородостойкость циркониевого сплава Э110. По результатам проведенного исследования были сделаны следующие выводы:

1. Анализ структуры и распределения титана по глубине циркониевого сплава Э110 показал, что в поверхностном модифицированном титансодержащем слое формируется пластинчатая микроструктура с разориентированными крупными пластинчатыми зёрнами  $\alpha'$  – мартенситной фазы и  $\alpha$ -(TiZr) фазы.

2. Установлено, что высокоинтенсивная ионная имплантация титана приводит к формированию твердорастворных Zr-Ti фаз различного состава с ГПУ-структурой.

3. Установлено, что модифицированный титансодержащий TiZr слой толщиной  $\sim 10$  мкм повышает стойкость циркониевого сплава Э110 к воздействию водорода. Скорость сорбции водорода поверхностно-модифицированным циркониевым сплавом снижается в 6,3 раза при температуре 400 °С и в 4,7 раза при температуре 500 °С в сравнении с необработанным сплавом. Наводороживание модифицированного слоя приводит к измельчению его пластинчатой микроструктуры.

4. Показано, что увеличение дозы ионной имплантации от  $5,4 \times 10^{20}$  ион/см<sup>2</sup> до  $9,6 \times 10^{20}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к росту глубины титансодержащего слоя от 6 до 13 мкм, соответственно, однако существенно увеличивается шероховатость поверхности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarkar A. et al. High temperature deformation behavior of Zr-1Nb alloy //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 703. – С. 56-66.
2. Ensor B. et al. The role of hydrogen in zirconium alloy corrosion //Journal of Nuclear Materials. – 2017. – Т. 496. – С. 301-312.
3. Duan Z. et al. Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors //Nuclear Engineering and Design. – 2017. – Vol. 316. – PP. 131-150.
4. Terrani K. A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges //Journal of Nuclear Materials. – 2018. – Т. 501. – С. 13-30.
5. Cox B. Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys //Journal of Nuclear materials. – 2005. – Т. 336. – №. 2-3. – С. 331-368.
6. Duan Z. et al. Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors //Nuclear Engineering and Design. – 2017. – Т. 316. – С. 131-150.
7. Kuprin A. S. et al. Irradiation resistance of vacuum arc chromium coatings for zirconium alloy fuel claddings //Journal of Nuclear Materials. – 2018. – Т. 510. – С. 163-167.
8. Alat E. et al. Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Т. 478. – С. 236-244.
9. Khatkhatay F. et al. Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water //Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Т. 451. – №. 1-3. – С. 346-351.
10. Pushilina N. S. et al. Influence of surface structure on hydrogen interaction with Zr-1Nb alloy //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 645. – С. S476-S479.

11. Kashkarov E. et al. Microstructure, defect structure and hydrogen trapping in zirconium alloy Zr-1Nb treated by plasma immersion Ti ion implantation and deposition //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Т. 732. – С. 80-87.
12. Kashkarov E. B. et al. Hydrogen absorption by Ti-implanted Zr-1Nb alloy //International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Т. 43. – №. 4. – С. 2484-2491.
13. Peng D. Q. et al. Influence of titanium ions implantation on corrosion behavior of zirconium in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> //Applied surface science. – 2006. – Т. 252. – №. 6. – С. 2196-2203.
14. Obrosova A. et al. Oxidation behavior of Zr-1Nb corroded in air at 400 C after plasma immersion titanium implantation //Metals. – 2018. – Т. 8. – №. 1. – С. 27.
15. Рощина Т. М. Адсорбционные явления и поверхность //Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №. 2. – С. 89-94.
16. Terrani K. A. et al. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride //Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 397. – №. 1. – PP. 61-68.
17. Tulk E., Kerr M., Daymond M. R. Study on the effects of matrix yield strength on hydride phase stability in Zircaloy-2 and Zr 2.5 wt% Nb //Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Vol. 425. – №. 1. – PP. 93-104.
18. Zuzek E. et al. The H-Zr (hydrogen-zirconium) system //Journal of Phase Equilibria. – 1990. – Vol. 11. – №. 4. – PP. 385-395.
19. Zuzek E. On equilibrium in the Zr-H system //Surface and Coatings Technology. – 1986. – Vol. 28. – №. 3-4. – PP. 323-338.
20. Башкин И. О., Нефедова М. В., Тиссен В. Г. Сверхпроводимость в системе Zr-D под давлением //Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – №. 1. – С. 12-15.

21. Kearns J. J. Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 //Journal of nuclear materials. – 1967. – Vol. 22. – №. 3. – PP. 292-303.
22. Daum R. S. et al. The influence of a hydride layer on the fracture of zircaloy-4 cladding tubes. – Argonne National Lab., IL (US), 2002. – №. ANL/ET/CP-107400.
23. Blat M. et al. Contribution to a better understanding of the detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of Zircaloy-4 cladding materials //Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium. – ASTM International, 2000.
24. Garde A. M., Smith G. P., Pirek R. C. Effects of hydride precipitate localization and neutron fluence on the ductility of irradiated Zircaloy-4 //Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium. – ASTM International, 1996.
25. Pierron O. N. et al. The influence of hydride blisters on the fracture of Zircaloy-4 //Journal of nuclear materials. – 2003. – Vol. 322. – №. 1. – PP. 21-35.
26. Motta A. T., Chen L. Q. Hydride formation in zirconium alloys //Jom. – 2012. – Vol. 64. – №. 12. – PP. 1403-1408.
27. Daum R. S., Majumdar S., Billone M. C. Mechanical Properties of Irradiated Zircaloy-4 for Dry Cask Storage Conditions and Accidents //2003 Nuclear Safety Research Conference. – 2003. – PP. 85-96.
28. Черняева Т. П. и др. Особенности структуры закаленных сплавов Zr-Nb //Вопросы атомной науки и техники. – 2011.
29. Banerjee S., Mukhopadhyay P. Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys. – Elsevier, 2010. – Vol. 12. MLA
30. Liang S. H., Li J. H., Liu B. X. Solid-state amorphization of an immiscible Nb–Zr system simulated by molecular dynamics //Computational Materials Science. – 2008. – Vol. 42. – №. 4. – PP. 550-557.

31. Ажажа В. М. и др. Механические и электрофизические свойства сплава Zr-2, 5% Nb после интенсивной пластической деформации //Вестник ХНУ. – 2006. – №. 721. – PP. 79-83.
32. Straumal B., Baretzky B. Grain boundary phase transitions and their influence on properties of polycrystals //Interface Science. – 2004. – Vol. 12. – №. 2. – PP. 147-155. MLA
33. Попов С. Г., Проселков В. Н. Теплоемкость в двухфазных областях и теплота фазовых превращений некоторых бинарных сплавов системы Zr-Mb //Атомная энергия. – 2005. – Т. 99. – №. 1. – С. 13-26.
34. Neogy S. et al. Annealing studies on Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1 Fe alloys //Trans. Indian Inst. Met. – 2004. – Vol. 57. – №. 5. – PP. 509-519.
35. Neogy S. et al. Microstructural evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1 Fe alloys //Metallurgical and Materials Transactions A. – 2007. – Vol. 38. – №. 3. – PP. 485-498.
36. Cai S. et al. Elastic and plastic properties of  $\beta$  Zr at room temperature //Journal of Nuclear Materials. – 2009. – Vol. 393. – №. 1. – PP. 67-76.
37. Tupin M. et al. Hydrogen diffusion process in the oxides formed on zirconium alloys during corrosion in pressurized water reactor conditions //Corrosion Science. – 2017. – Vol. 116. – PP. 1-13.
38. Garde A. M. Enhancement of aqueous corrosion of zircaloy-4 due to hydride precipitation at the metal-oxide interface //Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium. – ASTM International, 1991.
39. Dali Y. et al. Corrosion kinetics under high pressure of steam of pure zirconium and zirconium alloys followed by in situ thermogravimetry //Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Vol. 426. – №. 1. – PP. 148-159.
40. Tupin M. et al. Hydrogen diffusion process in the oxides formed on Zirconium Alloys during corrosion in Pressurized Water Reactor Conditions //Corrosion Science. – 2017. – Vol. 116. – PP. 1-13.

41. Cox B. A mechanism for the hydrogen uptake process in zirconium alloys //Journal of nuclear materials. – 1999. – Vol. 264. – №. 3. – PP. 283-294.
42. Tupin M. et al. Hydrogen diffusion process in the oxides formed on Zirconium Alloys during corrosion in Pressurized Water Reactor Conditions //Corrosion Science. – 2017. – Vol. 116. – PP. 1-13.
43. Bryner J. S. The cyclic nature of corrosion of Zircaloy-4 in 633 K water //Journal of nuclear materials. – 1979. – Vol. 82. – №. 1. – PP. 84-101.
44. Parise M., Sicardy O., Cailletaud G. Modelling of the mechanical behavior of the metal–oxide system during Zr alloy oxidation //Journal of nuclear materials. – 1998. – Vol. 256. – №. 1. – PP. 35-46.
45. Sabol G. P., McDonald S. G., Airey G. P. Microstructure of the oxide films formed on zirconium-based alloys //Zirconium in Nuclear Applications. – ASTM International, 1974.
46. Banerjee S., Banerjee M. K. Nuclear applications: zirconium alloys. – 2014.
47. Lemaignan C. Zirconium Alloys: Properties and Characteristics-2.07. – 2012.
48. Jung Y. I. et al. Effect of Cr on the creep properties of zirconium alloys //Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 396. – №. 2. – PP. 303-306.
49. Chen L. et al. Zr–Sn–Nb–Fe–Si–O alloy for fuel cladding candidate: Processing, microstructure, corrosion resistance and tensile behavior //Corrosion Science. – 2015. – Vol. 100. – PP. 332-340.
50. Chen L. et al. Effects of alloyed Si on the autoclave corrosion performance and periodic corrosion kinetics in Zr–Sn–Nb–Fe–O alloys //Corrosion Science. – 2015. – Vol. 100. – PP. 651-662.
51. Datta J., Ghosh M., Dasgupta S. Simultaneous quantification of Zr, Cr and Cu in copper alloy matrix using charged particle activation analysis //Journal

of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017. – Vol. 314. – №. 2. – PP. 1161-1167.

52. Krishnan R., Asundi M. K. Zirconium alloys in nuclear technology //Proc. Indian Acad. Sci.(Engg. Sci.). – 1981. – Vol. 4. – №. Pt 1. – PP. 41-56.

53. Hong H. S. et al. Effects of copper addition on the tensile properties and microstructures of modified Zircaloy-4 //Journal of nuclear materials. – 2000. – Vol. 280. – №. 2. – PP. 230-234.

54. Garde A. M. et al. Corrosion behavior of Zircaloy-4 cladding with varying tin content in high-temperature pressurized water reactors //Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium. – ASTM International, 1994.

55. Novikov V. et al. Some Results on the Properties Investigations of Zirconium Alloys for WWER-1000 Fuel Cladding //9 International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support, Bulgaria. – 2011.

56. Steinbrück M. et al. High-temperature oxidation and quench behaviour of Zircaloy-4 and E110 cladding alloys //Progress in Nuclear Energy. – 2010. – Vol. 52. – №. 1. – PP. 19-36.

57. Smirnov A. et al. Results of post-irradiation examination of WWER fuel assembly structural components made of E110 and E635 alloys //Proc. 6th Int. Conf. WWER Fuel Performance. Modeling and Experimental Support. – 2005. – PP. 231-243.

58. Mardon J. P., Garner G. L., Hoffmann P. B. M5® a breakthrough in Zr alloy //Proceedings of International Conference on Light Water Reactor Fuel Performance (Top Fuel 2010). – La Grange Park, IL : ANS, 2010.

59. Une K. et al. Hydrogen absorption mechanism of zirconium alloys based on characterization of oxide layer //Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium. – ASTM International, 2012.

60. Kim H. G. et al. Development status of accident-tolerant fuel for light water reactors in Korea //Nuclear Engineering and Technology. – 2016. – Vol. 48. – №. 1. – PP. 1-15.
61. Baczynski J. High temperature steam oxidation of titanium-coated Zircaloy-2 and Titanium-Zirconium Alloys. – 2014.
62. Kim H. G. et al. Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 465. – PP. 531-539.
63. Brachet J. C. et al. On-going studies at CEA on chromium coated zirconium based nuclear fuel claddings for enhanced accident tolerant LWRs fuel. – 2015.
64. Valeeva A. K. et al. Ni-based protective-lubricant coatings for zirconium alloys //Inorganic Materials: Applied Research. – 2012. – Vol. 3. – №. 3. – PP. 226-230.
65. Zhong W. et al. Performance of iron–chromium–aluminum alloy surface coatings on Zircaloy 2 under high-temperature steam and normal BWR operating conditions //Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Vol. 470. – PP. 327-338.
66. Maier B. R. et al. Cold spray deposition of Ti 2 AlC coatings for improved nuclear fuel cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 466. – PP. 712-717.
67. Alat E. et al. Ceramic coating for corrosion (c3) resistance of nuclear fuel cladding //Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 281. – PP. 133-143.
68. Khatkhatay F. et al. Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water //Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 451. – №. 1. – PP. 346-351.



69. Daub K., Van Nieuwenhove R., Nordin H. Investigation of the impact of coatings on corrosion and hydrogen uptake of Zircaloy-4 //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 467. – PP. 260-270.
70. Rezaee S., Rashed G. R., Golozar M. A. Electrochemical and oxidation behavior of yttria stabilized zirconia coating on zircaloy-4 synthesized via sol-gel process //International Journal of Corrosion. – 2013. – Vol. 2013.
71. Jin D. et al. A study of the zirconium alloy protection by Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr coating for nuclear reactor application //Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 287. – PP. 55-60.
72. Ashcheulov P. et al. Thin polycrystalline diamond films protecting zirconium alloys surfaces: From technology to layer analysis and application in nuclear facilities //Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 359. – PP. 621-628.
73. Wiklund U. et al. Multilayer coatings as corrosion protection of Zircaloy //Surface and Coatings Technology. – 1996. – Vol. 86. – PP. 530-534.
74. Kuprin A. S. et al. Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 465. – PP. 400-406.
75. Kashkarov E. B. et al. Influence of plasma immersion titanium implantation on hydrogenation and mechanical properties of Zr-2.5 Nb //Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 370. – PP. 142-148.
76. Kim H. G. et al. High-temperature oxidation behavior of Cr-coated zirconium alloy //Proceeding of LWR Fuel Performance Meeting/TopFuel, Charlotte, USA. – 2013. – PP. 842-846.
77. Kim H. G. et al. Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 465. – PP. 531-539.

78. Brachet J. C. et al. On-going studies at CEA on chromium coated zirconium based nuclear fuel claddings for enhanced accident tolerant LWRs fuel //Proceedings of. – 2015. – PP. 13-19.
79. Zhong W. et al. Performance of iron–chromium–aluminum alloy surface coatings on Zircaloy 2 under high-temperature steam and normal BWR operating conditions //Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Vol. 470. – PP. 327-338.
80. Baczynski J. High temperature steam oxidation of titanium-coated Zircaloy-2 and Titanium-Zirconium Alloys. – 2014.
81. Alat E. et al. Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Vol. 478. – PP. 236-244.
82. Chim Y. C. et al. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc //Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517. – №. 17. – PP. 4845-4849.
83. Pushilina N. S. et al. Influence of surface structure on hydrogen interaction with Zr–1Nb alloy //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 645. – C. S476-S479.
84. Kashkarov E. et al. Microstructure, defect structure and hydrogen trapping in zirconium alloy Zr-1Nb treated by plasma immersion Ti ion implantation and deposition //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – T. 732. – C. 80-87.
85. Kashkarov E. B. et al. Hydrogen absorption by Ti-implanted Zr-1Nb alloy //International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – T. 43. – №. 4. – C. 2484-2491.
86. Obrosov A. et al. Oxidation behavior of Zr–1Nb corroded in air at 400 C after plasma immersion titanium implantation //Metals. – 2018. – T. 8. – №. 1. – C. 27.

87. Peng D. Q. et al. Influence of titanium ions implantation on corrosion behavior of zirconium in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> //Applied surface science. – 2006. – T. 252. – №. 6. – C. 2196-2203.
88. Ryabchikov A. I. et al. High-intensity low energy titanium ion implantation into zirconium alloy //Applied Surface Science. – 2018. – T. 439. – C. 106-112.
89. Al- Nawas B. et al. A double- blind randomized controlled trial (rct) of titanium- 13zirconium versus titanium grade iv small- diameter bone level implants in edentulous mandibles–results from a 1- year observation period //Clinical implant dentistry and related research. – 2012. – T. 14. – №. 6. – C. 896-904.
90. Ferreira E. A. et al. Corrosion resistance of the Ti–50Zr at.% alloy after anodization in different acidic electrolytes //Corrosion Science. – 2010. – T. 52. – №. 12. – C. 4058-4063.
91. Ryabchikov A. I. et al. Vacuum arc ion and plasma source Raduga 5 for materials treatment //Review of scientific instruments. – 1998. – Vol. 69. – №. 2. – PP. 893-895.
92. Ryabchikov A. I. et al. High-intensity low energy titanium ion implantation into zirconium alloy //Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 439. – PP. 106-112.
93. Babikhina M. et al. Quantitative and qualitative analysis of hydrogen accumulation in hydrogen-storage materials using hydrogen extraction in an inert atmosphere //Metals. – 2018. – Vol. 8. – №. 9. – PP. 672.
94. Xia H. et al. Effects of ion implantation on the brazing properties of high purity alumina //Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206. – №. 8-9. – PP. 2098-2104.

95. Chang C. L. et al. Effects of titanium-implanted pre-treatments on the residual stress of TiN coatings on high-speed steel substrates //Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – №. 15. – PP. 6702-6706.
96. Velichko O. I. et al. Set of equations for transient enhanced diffusion in shallow ion-implanted layers //Computational Materials Science. – 2008. – Vol. 43. – №. 2. – PP. 279-285.
97. Valiev S. H. et al. The radiation stimulated diffusion role in high dose, low energy, high temperature ion implantation //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1997. – Vol. 127. – PP. 265-268.
98. Alansari A., Sun Y. Effect of oxidation time on the tribological behavior of thermally oxidized commercially pure zirconium under dry sliding conditions //Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 309. – PP. 195-202.
99. Kaczmarek D. et al. Hardness of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films //Journal of Nano Research. – Trans Tech Publications, 2012. – Vol. 18. – PP. 195-200.
100. Attia M. H. On the fretting wear mechanism of Zr-alloys //Tribology international. – 2006. – Vol. 39. – №. 10. – PP. 1320-1326.
101. Dobromyslov A. V., Taluts N. I. Structure Investigation of Quenched and Tempered Alloys of the Zr--Ti System //Phys. Met. Metallogr.(USSR). – 1987. – T. 63. – №. 1. – C. 114-120.
102. Yun-Kai Z. et al. Tensile Strength of Zr—Ti Binary Alloy //Chinese Physics Letters. – 2013. – T. 30. – №. 11. – C. 116201.
103. Liang S. X. et al. Abnormal martensitic transformation of high Zr-containing Ti alloys //Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – T. 615. – C. 804-808.

104. Kashkarov E. B. et al. Hydrogen absorption by Ti-implanted Zr-1Nb alloy //International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43. – №. 4. – PP. 2484-2491.
105. Qin Z., Zeng Y., Shoesmith D. W. Modeling hydrogen permeation through a thin titanium oxide film and palladium //Thin Solid Films. – 2013. – Vol. 534. – PP. 673-679.
106. Nikitenkov N. N. et al. Interaction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited on nanocrystalline titanium with hydrogen //Thin Solid Films. – 2015. – Vol. 591. – PP. 169-173.
107. Ma M. et al. Phase transformations of titanium hydride in thermal desorption process with different heating rates //International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40. – №. 29. – PP. 8926-8934.
108. Suwarno S., Yartys V. Kinetics of hydrogen absorption and desorption in titanium. – 2017.
109. Laptev R. S. et al. In situ investigation of thermo-stimulated decay of hydrides of titanium and zirconium by means of X-ray diffraction of synchrotron radiation //Physics Procedia. – 2016. – Vol. 84. – PP. 337-341.
110. Jiménez C. et al. Decomposition of TiH<sub>2</sub> studied in situ by synchrotron X-ray and neutron diffraction //Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59. – №. 16. – PP. 6318-6330.
111. Ma M. et al. Decomposition kinetics study of zirconium hydride by interrupted thermal desorption spectroscopy //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 645. – PP. S217-S220.
112. ГОСТ 12.1.006-84. Система стандартов безопасности труда. Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля. Издательство стандартов. – Москва. – 1984.

113. ГОСТ 12.1.006-84. Система стандартов безопасности труда. Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля. Издательство стандартов. – Москва. – 1984.

114. ГОСТ 12.1.045-84. Система стандартов безопасности труда. Электростатические поля. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля. Издательство стандартов. – Москва.- 1984.

115. Федеральный закон Российской Федерации от 21.12.1994 N 69-ФЗ (ред. от 12.03.2014) "О пожарной безопасности"

116. Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности"

117. ПБ 03-576-03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

118. ГОСТ 12.2.085-2002 «Сосуды, работающие под давлением. Клапаны предохранительные. Требования безопасности».

## Приложение А

### Chapter 1 Literature review

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	Курочкин Александр		

Консультант школы отделения (НОЦ) – Экспериментальной физики:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИЯТШ	ОЭФ Лидер Андрей Маркович	д.т.н., доцент		

Консультант – лингвист ОИЯ ШБИП:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Преподаватель	Шайкина Ольга Игоревна			

## **1.1. Corrosion and hydrogen embrittlement of zirconium alloys**

Hydrogen interacts with virtually all metals. When interacting with hydrogen, a thin layer of adsorbed gas cooperates on the surface of the metal. Adsorption of hydrogen on the surface of a solid is attributed to the interaction of van der Waals forces between molecular hydrogen and adsorbent atoms. The process of hydrogen absorption includes several steps [18]:

- adsorption of molecular hydrogen on the surface;
- accumulation of hydrogen molecules on the surface and their dissociation (physical adsorption, dissociation and chemical adsorption (chemisorption));
- redistribution of hydrogen atoms by volume (diffusion);
- the formation of hydrides when the solubility is above the limit of hydrogen in hydride-forming metals (inclusion), which includes zirconium.

### **1.1.1. Hydrogen solubilizing in zirconium alloys.**

The interaction of hydrogen with zirconium can be described by a phase-state diagram in the Zr-H system:



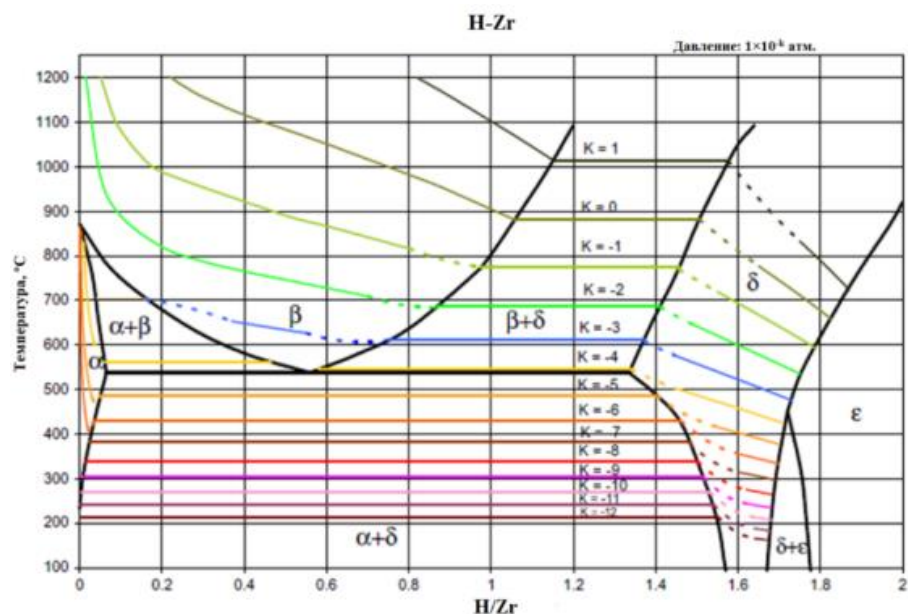


Fig 1.1 – Phase state diagram in the Zr-H system[19].

Hydrogen in metals can be in different states: in the solid state, in the form of hydrides and in the form of gas in pores [24].

According to the results of many studies and calculations of the electronic structure of Zr-H carried out by Singh et al.[25], hydrogen in zirconium is either in a solid solution or forms hydrides and cannot be present in Zr in the form of  $H_2$ . The hydrogen molecule penetrating into the metal dissociates into individual atoms [26]. Solid solutions of hydrogen in zirconium belong to the category of interstitial phase, i.e. to solutions where very small hydrogen atoms are placed in the interstitial of the lattice of zirconium lattice [27].

Thus, in  $\alpha$ -Zr we should expect the filling of tetrahedral voids by hydrogen atoms, which is confirmed by the results of experimental studies. The method of neutron diffraction studies has established that hydrogen occupies only tetrahedral positions in both the solid solution of the  $\alpha$ -Zr and the bcc-Zr lattices, as well as in the fcc (GCT) zirconium hydrides [Fig. 2] [34], [35].

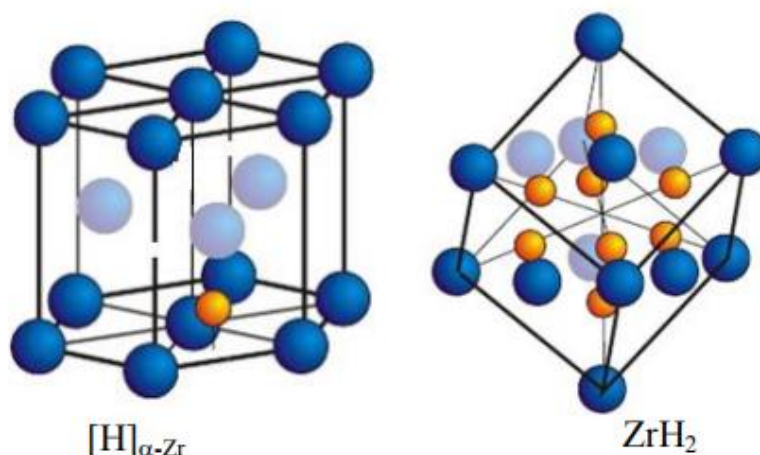


Fig. 1.2 – A solid solution of hydrogen in  $\alpha$ -Zr (left), zirconiumdihydride (right) [34-35].

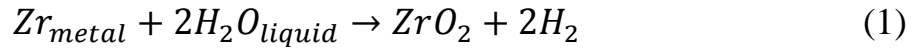
In HCP-, bcc- and fcc-metals there are two types of interstitial voids: octahedral and tetrahedral. Close-packed lattices contain one octahedral and two tetrahedral voids per atom, and the bcc lattice contains three octahedral and six tetrahedral voids per atom [29], [30], [31]. There are also a number of assumptions about how hydrogen atoms are located in the metal. The simplest criterion is based on the stability of the packing of hard spheres testifies to the existence of the dependence of the coordination environment on the ratio  $R_H / R_M$  ( $R_H$ ,  $R_M$  - the radii of hydrogen and metal atoms) [32], [31]. It is assumed [33] that at  $0.41 \leq R_H / R_M \leq 0.73$  the octahedral voids are predominantly filled, while at  $0.22 \leq R_H / R_M \leq 0.41$  the saturation process of the metal with hydrogen begins with the filling of tetrahedral void spaces.

In conclusion, we can say that zirconium has its own life code with respect to hydrogen, responsible for its position in the periodic system of elements.

### 1.1.2. Corrosion in zirconium alloys

Many studies of the corrosion behavior of zirconium alloys have been carried out, despite this the mechanism of corrosion in reactor conditions has not been fully studied. [49]. The metal alloy is placed in high-temperature water, an

oxide layer is formed, which protects and retards the further oxidation of this alloy. This protective oxide layer consists mainly of a monoclinic phase of zirconium dioxide with a certain content of the tetragonal phase by the following reaction of the metal Zr:



The authors of [50] studied the corrosion behavior of zirconium alloys (Zircaloy-4) in an autoclave at 360 °C. The kinetic curves obtained during the experiment are shown in Fig. 7.

The researchers in [51] believe that an increase corrosion rate of alloys is mainly due to the precipitation of numerous hydrides at the metal-oxide interface in zirconium alloys. During the oxidation, hydrogen is released from water in the reactor core and, by participating in the oxidation reaction, penetrates into the zirconium alloys. It is assumed [52] that during corrosion only part of the hydrogen penetrates into the metal. As soon as the solubility limit reaches a maximum, hydrogen precipitates as zirconium hydrides on the metal-oxide interface, due to the temperature gradient.

The behavior of Zircaloy-4 in simulated environmental conditions at a temperature  $T = 360$  °C and pressure  $P = 18.7$  MPa in an autoclave during 171 days (i.e., without irradiation) was studied in [53]. It was found that the increase in corrosion on Zircaloy-4 is due to the growth of the oxide layer [54].

There is a kinetic law that describes the kinematics of oxidation of zirconium alloys [55]:

$$x = kt^n, \quad (2)$$

where  $n < 0.5$ , (depending on the material),  $x$  is the thickness of the oxide.

In [56] a graph is shown that satisfies the kinetic law of oxidation of zirconium alloys.

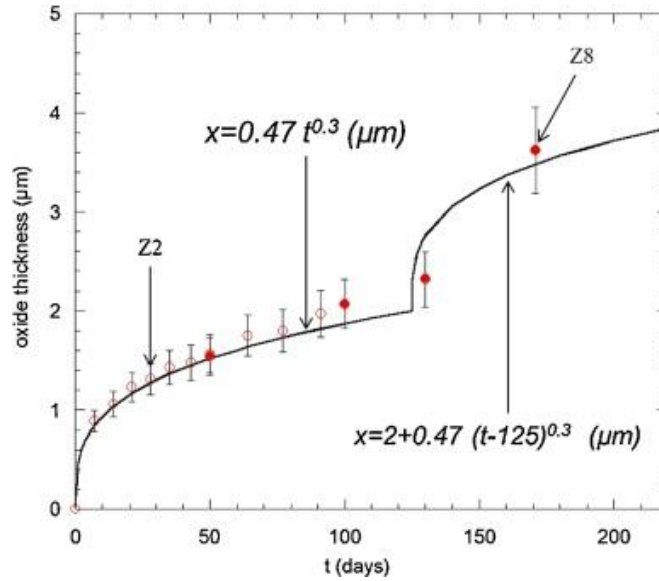


Fig. 1.7 – Corrosion kinetics of Zircaloy-4 samples in an autoclave at a temperature of 360 ° C and a pressure of 18.7 MPa [61].

In [59], studies were carried out to determine the hydrogen concentration in Zircaloy-4 to establish the rate of corrosion. The researchers found that hydrides can precipitate near the grain boundaries at the metal-oxide interface. Figure 8 shows the micrographs of the oxide layer formed on a Zircaloy-4 specimen, which was corroded at 360 °C for 1804 days. The researchers suggested that when hydrides cross the metal-oxide interface, oxide growth occurs. This increase in hydrogenation may be the cause or consequence of a higher rate of corrosion.

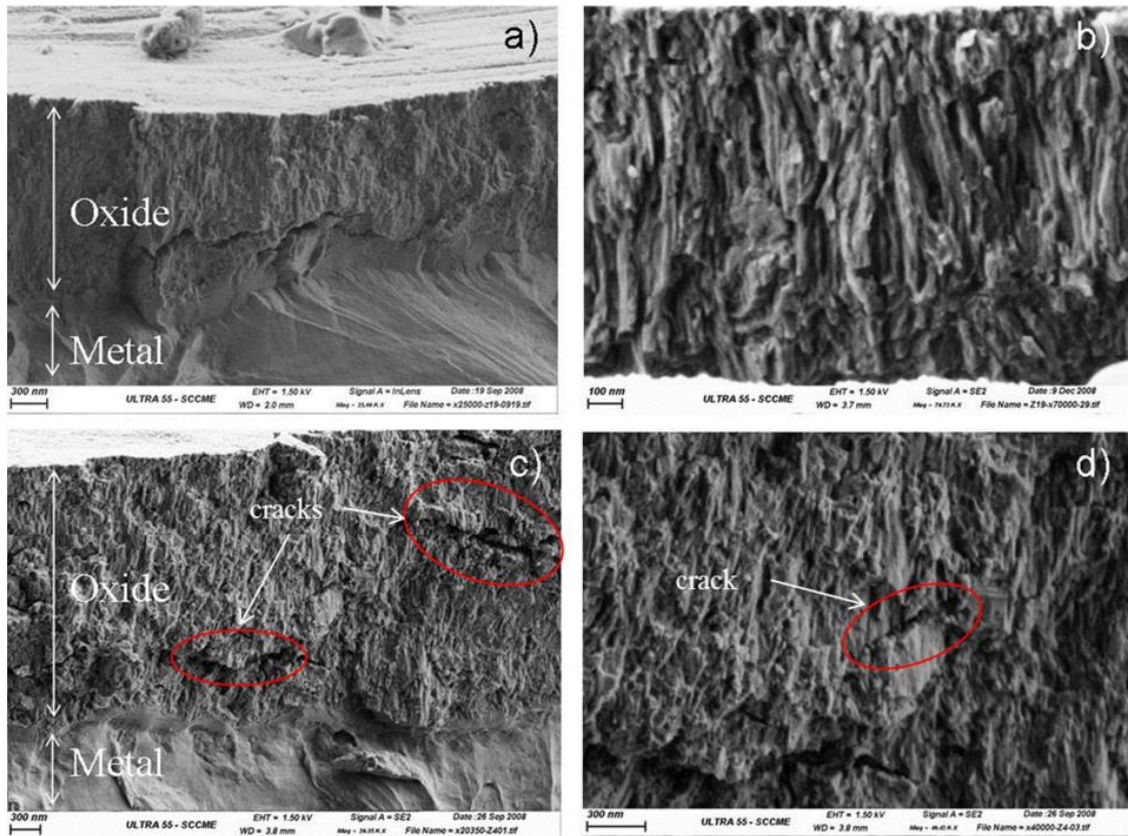


Fig. 1.8 – Scanning electron micrographs of oxide layers formed on samples at 360 °C and 18.7 MPa in an autoclave [59].

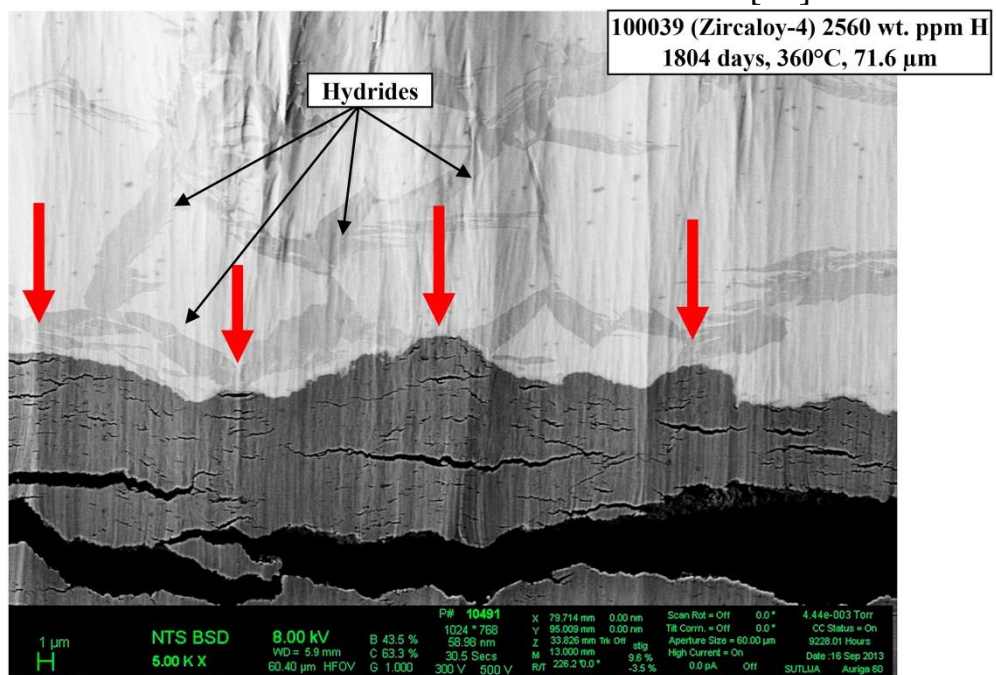


Fig. 1.9 – A micrograph of the Zircaloy-4 sample was corroded for 1804 days at a temperature of 360 °C [61].

Figure 9 shows the non-uniform metal-oxide interfaces, which are formed due to the high concentration of hydrogen in the metal.



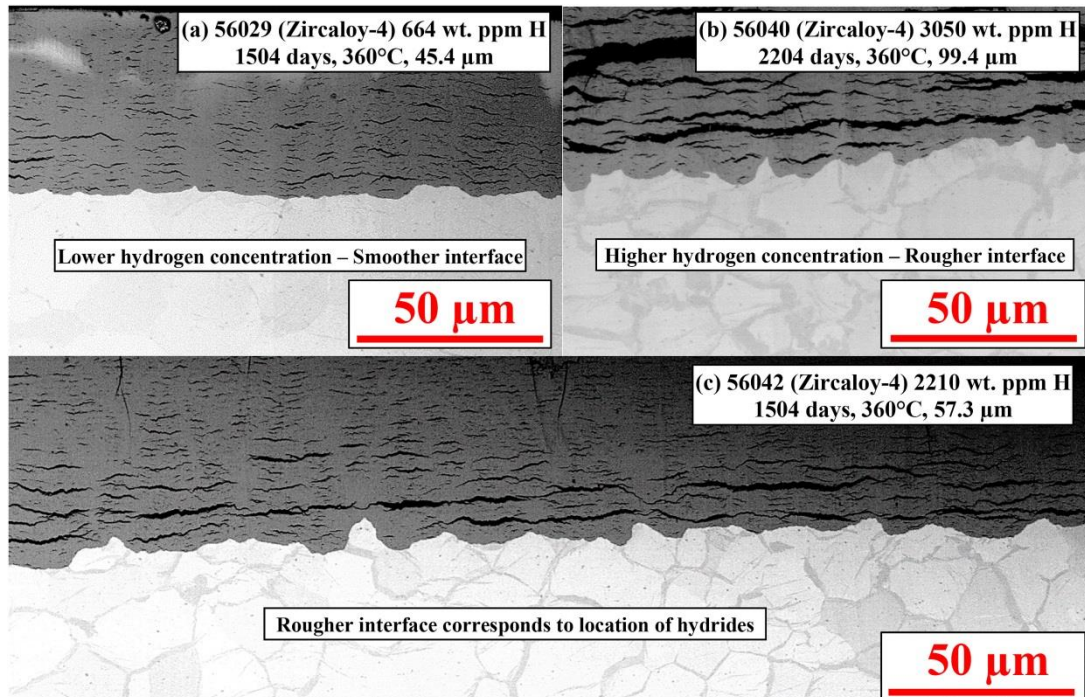


Fig. 1.10 – Comparison of three samples of Zircaloy-4 with different hydrogen concentrations [61].

As can be seen from Fig. 10, samples with a higher hydrogen content (b) and (c) have a coarser boundary than a sample with a lower hydrogen content (a). With an increase in the surface area of the metal-oxide interface, a higher corrosion rate results, which can lead to oxygen entering the metal.

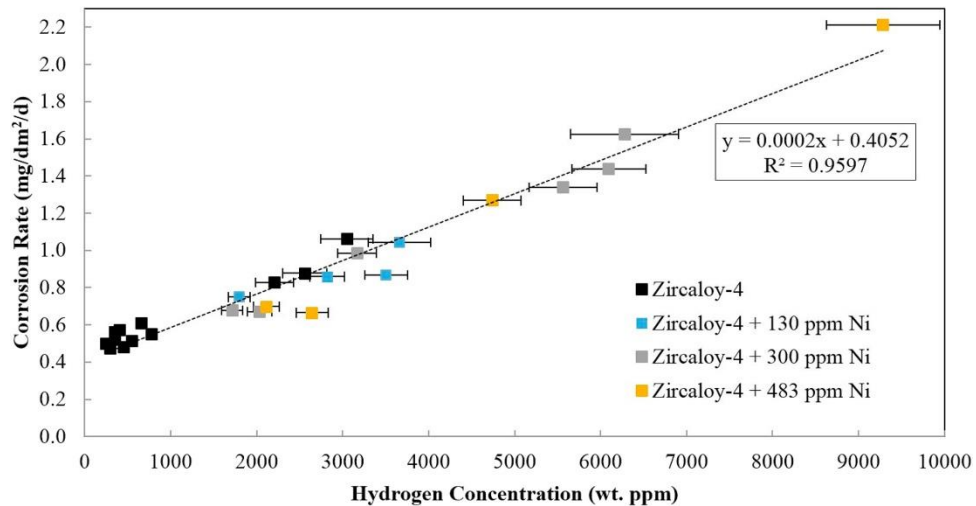


Fig. 1.11 – rate of corrosion of metal from hydrogen concentration [61].

Figure 1.11 shows that an increase in the hydrogen content in the metal leads to an increase in the rate of corrosion.

## **1.2. Methods of protecting zirconium alloys from corrosion and hydrogen embrittlement.**

At the present time, many Zr-based alloys have been studied for potential application in nuclear reactors, but only some alloys are used as industry. Nevertheless, the development of advanced alloys for the reactor core is a problem in the field of nuclear power engineering, and many researchers are developing new alloys or studying new processes to improve the characteristics of Zr-based alloys. Various alloying chemical elements are added to the Zr alloy, such as tin (Sn), oxygen (O), niobium (Nb), etc.

As the alloying element, oxygen (O) was added to Zr-based alloys to increase the yield strength by strengthening the solution. The oxygen concentration in the zirconium alloys was on the order of 0.11-0.16 wt.%. However, doped oxygen leads to embrittlement of the alloy. Researchers [60] argue that with a high concentration of nitrogen (N) in zirconium alloys lead to a deterioration in corrosion resistance. In terms of corrosion resistance, the nitrogen concentration should not be more than 0.07 wt.%.

Tin (Sn) is a good corrosion inhibitor and most effective for improving corrosion resistance in zirconium alloys. In addition, tin also has some effect on mechanical properties due to an increase in the yield strength [61].

It is shown in [62] that addition of Cr into Zr alloy improved corrosion resistance as well as creep resistance.

The addition of silicon (Si) can provide an increase in the resistance to oxidation due to the fact that silicon has a low absorption cross section to thermal neutrons. The concentration of silicon in zirconium alloys should not exceed 0.01wt. %. However, the effects of adding Si to Zr-based alloys are rather complicated and have not yet been understood.

The addition of aluminum to Zr-based alloys is unacceptable because of its harmful effect on the corrosion resistance of  $\alpha$ -Zr in water [65].

Unalloyed Zr shows a weak corrosion resistance and further deteriorates with increasing nitrogen content. 2.5% Sn, as a good compromise between corrosion resistance, strength and manufacturability, was added to undoped Zr to mitigate the adverse effects of N. This alloy was designated Zry-1 [66]. However, the addition of Sn cannot have a complete positive effect if Fe, Ni or Cr are not present. In addition, the corrosion rate of Zr-Sn alloys decreases with Sn content. Accordingly, the Sn content decreased to 1.8% based on Zry-1 and Fe, Ni and Cr improve the corrosion resistance of the binary alloy, which led to the development of Zry-2.

In Russia, the alloys E110, E125 and E635 have been developed. Niobium was added to these alloys.

These alloys were successfully developed in Russia for VVER and RBMK reactors. In the study it was found that developed E110 and E635 have high strength, creep resistance and resistance to radiation growth. E110 has a high corrosion resistance in high-temperature water under pressure, but intensively corrodes upon boiling of the aqueous medium in the presence of Li (lithium). While the E635 provided good mechanical properties and corrosion resistance in boiling water, but a low corrosion resistance than the E110 in pressurized water. The optimal solution for VVER fuel assembly was proposed to use E110 as a material for cladding, and E635 as a material for grid components. Since E110 has a higher corrosion resistance, but lacks geometric stability, which can be compensated by the advantages of the E635.

Compared to Zry-4, E110 absorbs a much higher concentration of hydrogen, which leads to rapid embrittlement. E110 cannot guarantee the full-fledged reliability of the fuel claddings for a new generation of VVER with a higher fuel burn-up level. This alloy has poor creep and radiation growth [78].



VVER-1200 (AES-2006) has a longer refueling interval (18-24 months) and higher power, compared to the VVER-1000 reactor. Alloys E110 +, E110M, E125 + and E635M were created specifically for this type of reactor [71].

To ensure high performance in conditions of deep burnout of nuclear fuel, the alloys E110, E125 and E635, have been modernized by improving their chemical composition. As mentioned above, oxygen can increase the strength of binary alloys. In addition, it was found that the presence of iron in zirconium alloy alloys, increases resistance to corrosion, and changes in shape. In the E110 alloys, iron was added, which led to the birth of E110 +. And then the alloy E110 + was upgraded to E110M, by adding oxygen. The alloy E125 was upgraded to the alloy E125 +. The alloy E125 + has higher strength characteristics and resistance to changes in shape. From the alloy E635 was obtained a new alloy E635M. In the alloy there is a low Sn content, niobium Nb, and an iron concentration to niobium (Fe/Nb). The E635M alloy was manufactured in order to improve corrosion resistance without deteriorating mechanical characteristics, such as strength and creep resistance. Each of the modified alloys E110M, E635M and E125 have individual superiority in different areas. For example, it was found that the E635M has the highest creep resistance with the least corrosion resistance in steam at 400 °C.

The decrease in Sn content in zirconium alloys has led to a decrease in the rate of corrosion, so the current tendency to optimize existing alloys or develop new alloys is to reduce Sn Sn content. Creation of new alloys based on Zr with low Sn content ( $\leq 1,3\%$ ) has received a new M5 alloy [72]. Alloys M5 are developed on the basis of the Russian material E110. This alloy is a Zr-Nb alloy, without tin Sn, but with a certain content of oxygen, iron and sulfur (S). The lack of Sn leads to very high corrosion resistance and excellent mechanical properties under conditions of high burnup and high radiation doses.

### **1.2.1. Coatings for the protection of zirconium alloys**

Currently, coatings are widely used to improve corrosion resistance and wear resistance of materials. The application of protective coatings to the zirconium alloy leads to the resistance of hydrogen embrittlement [83].

However, there is a significant disadvantage: at high temperatures poor adhesion properties of coatings, phase stability at high temperature, negative radiation exposure to coating properties are manifested [82].

Iron, chrome and nickel are candidate materials for coatings, which enhance the corrosion resistance of the zirconium sheath. [82], [83], [84] confirmed that the chromium of coating increased the corrosion resistance at elevated temperature. Although chromium brittle material, with the help of laser processing led to the formation of excellent adhesion and improved corrosion resistance. Cracks were formed only after the alloy was stretched and compressed. The monolithic coating layer of FeAlCr did not show sensitivity to significant oxidation (corrosion) at high temperature, which promoted the formation of an aluminum oxide protective film in addition to the formation of chromium, which is effective, as well as aluminum oxide [85]. It was noted that titanium has common advantages in the cross section of thermal neutron absorption, melting temperature, thermal conductivity and phase stability at high temperature, which led to the choice of Ti as coating materials on Zr-based alloys [81]. It has been demonstrated that titanium nitride (TiN), refractory metal nitrate ceramics with high hardness, high melting point, high thermal conductivity and excellent corrosion and erosion properties, reduce the damage of Zry-4 in PWR [88]. However, the fracture toughness and oxidation resistance of TiN coatings failed to meet the requirements of many modern engineering applications and were improved with the inclusion of Al, leading to TiAlN, while it was noted that the presence of Ti would disrupt the

formation of an alumina protective film at high temperature  $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), weakening the oxidation resistance of the coating [91].

Almost experiments aren't performed to obtain characteristics of coatings such as thermal conductivity, neutron efficiency and mechanical properties, oxidation resistance and fracture resistance caused by irradiation, should be evaluated by a long duration test. It remains an open question whether the coating will remain on Zr-based alloys for a sufficiently long time under operating conditions or even in case of accidents. Consequently, coating technologies are still under development to increase fuel burn-up and improve safety margins, but the technical feasibility of each proposal needs to be further assessed.

### **1.1.2. Ion implantation**

In recent years, intensive research has been carried out in the field of developing new alloys to protect against corrosion, hydrogenation and high-temperature oxidation, by depositing protective coatings and surface modification [88]. The main advantage of the method of ion implantation of the surface modification is the absence of problems with adhesion in comparison with the coatings. This advantage is becoming one of the key factors that determine the prospects of this technology for fuel processing. A significant reduction in the hydrogenation of the Zr-1Nb alloy after the implantation of titanium ions was achieved by trapping hydrogen with an ion-modified layer [89]. It was also found that the thickness of the modified layer had a significant effect on the diffusion rate and the amount of "trapped" hydrogen. Peng et al. showed an increase in the corrosion resistance of the zirconium alloy as a function of the dose of the implanted titanium. The depth of ion implantation is usually limited by the projective range of ions in the target material and usually does not exceed the micrometer [90]. The implementation of high-intensity pulse ion implantation

modes using filtered vacuum arc plasma allows to increase the implantation depth to several micrometers and to increase the concentration of the dopant due to compensation of ion sputtering by plasma deposition [91]. High-intensity low-energy implantation of metal ions has not yet been investigated due to the lack of appropriate equipment. In the case of gas ions, in particular nitrogen ions, the method of implantation with high current by ion beams with a current density of up to  $5 \text{ mA/cm}^2$  is widely studied and finds its practical application. Wei [92] showed that for deep ion implantation there is no need to use ions with high energy. The ion energy must be sufficient to atomize the surface oxide layer and overcome the surface diffusion barrier. Deep nitriding of the near-surface layers of materials during low-energy ion implantation strongly depends on the ion current density, and the ions diffuse under the concentration gradient in accordance with the traditional theory of diffusion. This implantation process is commonly referred to as low-energy ion implantation (LEII) or high-current ion implantation using high-density ion beams. Recently, the possibility of generating low-energy metal ions and gas ions with a current density in the range of several tens of  $\text{mA/cm}^2$  to  $1 \text{ A/cm}^2$  has been experimentally demonstrated [93]. The experimental setup is schematically shown in Figure 1.12.

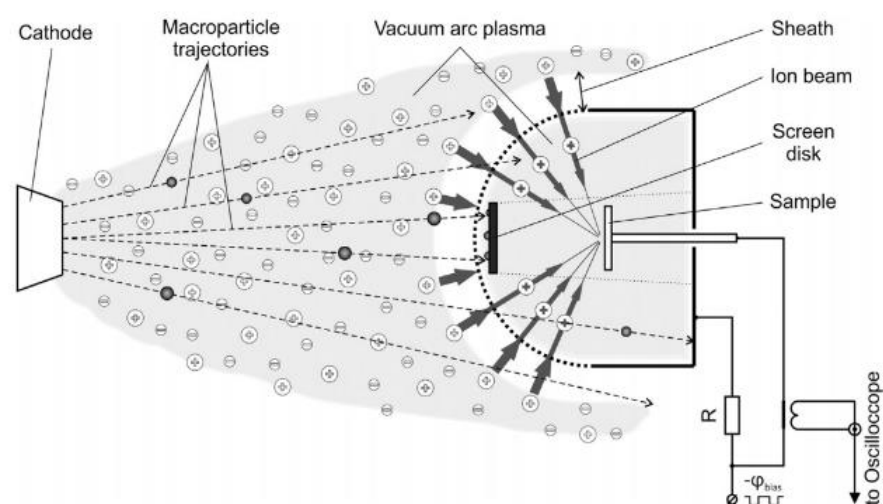


Figure 1.12 – Installation "High-dose low-energy ion implantation" [106].